材料科学与技术丛书

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

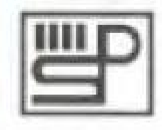
（第3A卷）

金属与陶瓷的电子及磁学性质

I

（英）K.H.J. 巴肖 主编

科学出版社



(TB-0193.1101)
责任编辑：童安齐 何舒民

已出版（材料科学与技术丛书）

第1卷	固体结构	¥80.00
第2A卷	材料的特征检测（Ⅰ）	¥95.00
第2B卷	材料的特征检测（Ⅱ）	¥96.00
第3A卷	金属与陶瓷的电子及磁学性质（Ⅰ）	¥98.00
第3B卷	金属与陶瓷的电子及磁学性质（Ⅱ）	¥79.00
第4卷	半导体的电子结构与性能	¥73.00
第5卷	材料的相变	¥86.00
第6卷	材料的塑性变形与断裂	¥92.00
第7卷	钢的组织与性能	¥105.00
第8卷	非铁合金的结构与性能	¥111.00
第9卷	玻璃与非晶态材料	¥98.00
第10A卷	核材料（Ⅰ）	¥73.00
第10B卷	核材料（Ⅱ）	¥62.00
第11卷	陶瓷的结构与性能	¥98.00
第12卷	聚合物的结构与性能	¥97.00
第13卷	复合材料的结构与性能	¥89.00
第14卷	医用与口腔材料	¥60.00
第15卷	金属与合金工艺	¥90.00
第16卷	半导体工艺	¥85.00
第17A卷	陶瓷工艺（Ⅰ）	¥55.00
第17B卷	陶瓷工艺（Ⅱ）	¥52.00

即将出版（材料科学与技术丛书）

第18卷	聚合物工艺
第19A卷	腐蚀（Ⅰ）
第19B卷	腐蚀（Ⅱ）

ISBN 7-03-008516-7/TB・193
定价：98.00 元



材料科学与技术丛书(第 3A 卷)

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

金属与陶瓷的电子及磁学性质(Ⅰ)

〔英〕K. H. J. 巴肖　主编

郑庆祺　储谦谨　等译

科学出版社

2002

图字：01-97-1614 号

图书在版编目(CIP)数据

金属与陶瓷的电子及磁学性质．Ⅰ，第 3A 卷．〔英〕K. H. J. 巴肖主编；郑庆祺、储谦谨等译．-北京：科学出版社，2001
（材料科学与技术丛书；第 3A 卷）
书名原文：Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part Ⅰ
ISBN 7-03-008516-7

Ⅰ．金…　Ⅱ．①郑…②储…　Ⅲ．①金属-物理性能 ②陶瓷-物理性能　Ⅳ．①TG111.1 ②TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 08577 号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com
源海印刷厂 印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2002 年 1 月第　一　版　　开本：787×1092 1/16
2002 年 1 月第一次印刷　　印张：39½
印数：1－2 000　　　　　　字数：941 000

定价：98.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换（新欣））

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20 世纪 80 年代末，英国剑桥大学的R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康奈尔大学的E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术木平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共 19 卷 (23 分册)，分三大部分：第 1～6 卷主要阐述材料科学的基础理论；第 7～14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第 15～19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判，于 1996 年 10 月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员**R.W.** 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪
柯　俊
1998年3月于北京

丛 书 序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其他材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其他的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其他学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1991年4月

前　言

本卷试图对金属和陶瓷的电子及磁学性质这一极其庞大的领域作一个均衡的通论。本卷将从材料科学及其交叉学科领域的角度进行介绍，涉及固体物理、固体化学和现代技术等。

本卷不能被看成是关于金属和陶瓷的电子及磁学性质的标准教科书，它也不是为了成为一本大全，来囊括目前已知的多种材料的电子和磁学性质。相反地，它集中在可以说明主要成就的课题上，讨论基本现象的理解和描述，以及有同样重要意义的技术应用。这样，仍然不可能仅用一卷来容纳需要处理的所有课题，因此，本卷由两部分组成（A，B卷），我现在可以向读者介绍这两部分的第一部分内容。

第1章论述电子结构计算。高速计算机的应用使得人们有可能把电子结构计算扩展到相当复杂的体系，从而，相应的计算模型已经越来越多地渗透进了材料科学领域，它们不仅被用来获得结合能、磁性和输运性质的基本知识，也用于处理形成热和相之间的关系。

第2章描述材料的磁光性质，几十年来它在材料科学中已经占据了显著的位置。这一章主要涉及基本方面，所描述的几种材料将在3B卷中的高密度磁光记录材料一章中再次讨论。

接下来的两章讨论输运性质。第3章首先论述正常金属电子输运性质的许多变化。由于超导电性自身成为一个领域，材料的超导性质放在目前理论和唯象模型的适当框架中，在单独的一章（第4章）中讨论。

磁性材料在材料科学和基础物理中都有悠久的历史。本卷有两章讨论磁性，第5章评述金属体系中碰到的不同类型的磁性，陶瓷材料的磁性将在3B卷中单独的一章介绍。这两章重点都在基础方面上，磁性材料的性质导致了专业化应用，例如用于磁记录、永磁材料、软磁材料和因瓦合金，所有这些都将在3B卷中介绍。

材料科学中相对年轻的分支是超薄膜和超晶格。第6章描述这些体系的基本性质，主要是输运性质、磁性和超导性质。最后，在第7章向读者介绍在许多金属体系中发现的费米面的奇异世界，这一章像第1章一样介绍了金属体系的基本性质。

上述所有章节都由人们感兴趣的许多领域中的主导权威写成，对许多作者来说，把写作相应章节的任务提到日常工作之上是不容易的，我感谢所有作者为尽可能减少本卷的拖延所做的许多努力。我也对VCH的Christina Dyl-

lick 博士的帮助表示深深的谢意，她规划与协调了这一有价值的科学项目。最后，我感谢 P. 哈森关于本卷内容的卓有成效的讨论以及他持续的兴趣和指导。

K. H. J. 巴肖
Eindhoven
1991 年 7 月

内容简介

本卷主要介绍金属与陶瓷的电子及磁学性质。本卷共7章。第1章至第3章主要介绍电子结构计算、金属、合金和化合物的磁光性质、正常金属的电子输运性质；第4章至第7章叙述超导电性、金属性系统的磁性、超薄膜和超晶格，强关联电子系统的费米面。

本卷可供材料科学、电子、磁学、航空、航天、物理、机械等研究、教学及生产的科学技术工作者阅读、参考。

目　　录

1　电子结构计算

Jürgen Kübler and Volker Eyert

Institut für Festkörperphysik, Technische Hochschule

Darmstadt, Federal Republic of Germany

（周玉美　顾宗权　耿文通　段纯刚　译　　王鼎盛　校）

目　录

符号与缩语表

a	晶格常数
A,Γ,L,K,H,X,P,N,M,W	BZ 中的高对称点
$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$	实空间基矢
$\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C}$	倒空间基矢
$\boldsymbol{A}$	矢势
a_j,c_j 或 $a_s(\boldsymbol{k})$	波函数展开系数
a_0	玻尔半径,0.529177·10^{-10}m
B	体模量
$\boldsymbol{B}$	磁感应强度
$B_{LL'}(\varepsilon,\boldsymbol{k})$	结构常数
c	光速
$\|c\rangle$	芯态
C_{ij}	弹性常数
$C_l=\omega_l$	能带中心
$C_{LL'L''}$	Gaunt(或 Clebsch-Gordan)系数
$D_l(\varepsilon)$	对数导数
$D_L,D_L^{(1)},D_L^{(2)},D^{(3)}$	结构常数的组成部分
E	能量
$E[n]$	总能泛函
e	电子电荷

$E_F, \boldsymbol{k}_F, \boldsymbol{v}_F$	费米能，动量，速度
E_ν	特征 LMTO 能
$f(\varepsilon)$	费米-Dirac 分布函数
G, G_0	格林函数
g, f	径向函数
$\mathbf{G}_s$	倒格矢(加 $\boldsymbol{k}$)
$H, \mathscr{H}$	Hamiltonian(有时 $\hat{H}$)
$\mathbf{H}$	Hamiltonian 矩阵
H_D	Dirac Hamiltonian
$H_0, \mathscr{H}_0$	无相互作用粒子的 Hamiltonian
H_{SO}	自旋轨道 Hamiltonian
$\hbar$	普朗克常量除以 2π
$\tilde{H}, \tilde{h}, \tilde{J}, \tilde{j}, \tilde{\chi}$	缀加函数
I	交换常数
i	$\sqrt{-1}$(不作为上下标时)
J_L, H_L, N_L	与 j_l, h_l, n_l 联系的波函数
$J_l, n_l, h_l^{\pm}$	球 Bessel,Neumann 和 Hankel 函数
$\boldsymbol{k}$	第一 BZ 中倒空间矢量
$\|\boldsymbol{K}\rangle$	平面波态
k_B	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{K}_s$	倒格矢
$\boldsymbol{L}, \boldsymbol{J}$	角动量算符
$l, m, L=(l, m)$	角动量量子数
m	电子质量
$\boldsymbol{m}$	磁矩
M_μ	离子质量
M	Dirac 理论中的质量参数
m^*	有效质量
N	晶体中的晶胞数
$N(\varepsilon)$	态密度
$N_l(\varepsilon)$	分波态密度
n	电荷密度
$\hat{n}(\boldsymbol{r})$	电荷密度算符
$\hat{n}_{\alpha\beta}$	自旋极化情况下的电荷密度算符
$\tilde{n}_{\alpha\beta}$	密度矩阵
$n_\uparrow, n_\downarrow$	自旋向上(向下)电荷密度
$\mathbf{O}$	重叠矩阵
P	压力

p	动量算符
P_l	势函数
$P_l(x)$	Legendre 多项式
$\boldsymbol{q}$	波矢
q_l	分波电荷
q_0	Ewald 参数
R	球径
R	径向波函数
$\hat{\boldsymbol{r}}$	单位矢量
$\boldsymbol{R}_t$	正格矢
$\boldsymbol{r}_i$	电子位置
r_s	密度参数
Ryd, Ry	13.6058eV, Rydberg
S	球径
S_D	无序态的熵
$\mathscr{S}_{LL'}$	LMTO 结构常数
T	动能算符(有时用 $\hat{T}$)
$\mathscr{T}$	动能
$\mathbf{T},\mathbf{t}$	变换矩阵
T	温度
T_t	平移算符
u	径向波函数
U_{e-I}	电子-离子相互作用
$\boldsymbol{u}_q$	位移振幅
$v_n(\Omega)$	多体作用势
V, V_c	势能(有时用 $\hat{V}$)
V_I	离子作用势
$V_l=\omega_{l+}$	能带底
$\hat{\boldsymbol{x}},\hat{\boldsymbol{y}},\hat{\boldsymbol{z}}$	笛卡尔基矢
$\boldsymbol{X}_n$	离子位置
$\mathscr{Y}$	自旋角函数
Y_L	球谐函数
Z	原子序数
Z_V	原子价
α,β	Dirac 理论中的算符
γ	Sommerfeld 常数
γ_l	LMTO 尺度因子
δ_{ij}	Kronecker δ 函数

$\delta(x)$ Dirac δ 函数

δ^* 约束变分

ΔH 形成热

ε 能带能量

ε_c 芯态能量

ε_i 本征能量

$\varepsilon(\mathrm{H}),\varepsilon(\mathrm{J})$ Hankel 和 Bessel 能量

$\varepsilon_{\mathrm{XC}}$ 交换关联能量密度

η_l 散射相移

θ_D 德拜温度

κ^2 能量 ε

κ Dirac 量子数

Λ KKR-ASA 矩阵

λ 电子声子增强因子

$\lambda_l^{(q)}$ q 级能量矩

μ_B 玻尔磁子

μ_l 散射相移

ν Poisson 率

ξ_n 关联函数

$\rho_{\alpha\beta}$ 密度算符

$\boldsymbol{\sigma}$ 矢量算符($\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$)

Σ 自能

σ_p Ising 类自旋变量

$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$ 泡利自旋矩阵

τ_ν 无胞中原子位置

$\phi,\dot{\phi}$ LMTO 基函数

ϕ_i 单粒子态

χ,χ_0 极化率

χ_+,χ_- 双自旋子

ψ,ϕ,χ,Φ,Ψ 波函数

ω_D,Π,Ω 波函数展开系数

ω_q 声子频率

Ω 晶体体积

Ω_{BZ} BZ 区体积

Ω_{UC} Wigner-Seitz 元胞体积

Ω_{MT} muffin-tin 球体积

AF 反铁磁

APW 缀加平面波

ARUPS	角分辨光发射
ARUPS	原子球近似
ASW	缀加球面波
a. u.	原子单位
b. c. c.	体心立方
BZ	Brillouin 区
CPA	相干势近似
CVM	团簇变分方法
DFT	密度泛函理论
dHvA	de Hass-van Alphen
f. c. c.	体心立方
GTO	高斯轨道
h. c. p.	六角密堆积
IS	间隙区
KKR	Korringa, Kohn, Rostoker
KAPW	线性缀加平面波
LCAO	原子轨道线性组合
LCGO	高斯轨道线性组合
LDA	局域密度近似
LDF	局域密度泛函
LMTO	muffin-tin 轨道线性组合
LSDFA	局域自旋密度近似
MST	多重散射理论
MT	muffin-tin
NCPP	保模赝势
NFE	近自由电子
NM	非磁
OPW	正交化平面波
PS	赝势
PW	平面波
RAPW	相对论 APW
RPA	无规相近似
s. c.	简立方
SO	自旋轨道
STO	Slater 型轨道
XC	交换关联

• p. 7 • [1]

1.1 引　　言

确定凝聚态物质的电子结构及相关性质是现代固体物理学的重要领域，最近20年在这方面取得的进展给人留下深刻印象。此进展部分源于计算机软硬件技术令人惊叹的发展。此外，在表述电子结构计算的理论和方法上所取得的进步，使我们对这个量子力学多体问题的认识有了很大提高。因此，在这一章中将用很大的篇幅讨论理论和方法。当然，实验手段(特别是谱学方法)也有很大提高，从而既加速了上述进展，也扩大了研究领域。这种扩大给本章选材范围带来了问题。因此在我们真正开始前，需要缩小领域，划定本文的目标。

我们将主要讨论三维周期性的金属晶体，在最后才提及某一类绝缘体。这样我们就回避了许多有趣的课题，如缺陷、杂质、空位、表面和薄膜。这很不幸，但为了简略必须割爱。同样，我们将只是顺便涉及无序或非晶系统。进一步，在方法的选择上，我们的注意力几乎全部集中在基于密度泛函理论的从头算方法上，在所有情况下这种方法构成自洽场问题。本文的风格很类似教材，除了以后的1.4.3和1.4.1节由于篇幅原因从简。实际上，这章的大部分内容正是取材于Damstadt技术大学多年开设的固体理论课程。正因如此，这篇论述不该被视作引录详尽文献的评论，尽管它也引用了大量最早始于1980年前后的文章。1980年以前的文献有兴趣的读者可在Koelling(1981)一文中找到相当完整的评论。

以下的大部分讨论中，我们仅关心电子的运动，仅在1.4.1.3和1.4.3.2节中，我们会简略讨论晶格的自由度。因此，我们一定会问：为什么至少在一级近似上电子和原子核的运动可以分开考虑？答案早就由Born和Oppenheimer(1927)给出，并可简单表述为：由于电子同原子核相比非常轻，它们的运动要快得多，能比较准确地跟随原子核的缓慢运动。同时，电子的分布决定了原子核运动所在的势场。这个现象在概念上很重要，值得把Callway(1974)给出的量子力学证明简述如下。

考虑一个包含质量M_μ，坐标$\boldsymbol{X}_\mu$的离子和质量m，坐标$\boldsymbol{r}_i$的电子的体系。其哈密顿量为：

$$H=\sum_\mu\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\mu}\nabla_\mu^2\right)+\sum_{\nu>\mu}V_\mathrm{I}(\boldsymbol{X}_\mu-\boldsymbol{X}_\nu)\right]+\sum_i\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)+\sum_{j>i}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}+\sum_\mu U_\mathrm{eI}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{X}_\mu)\right]\tag{1-1}$$

其中$V_\mathrm{I}(\boldsymbol{X}_\mu-\boldsymbol{X}_\nu)$是离子之间的相互作用势，而$U_\mathrm{eI}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{X}_\mu)$表示位于$\boldsymbol{r}_i$的电子和位于$\boldsymbol{X}_\mu$的离子间的作用。很自然地，把这个哈密顿量写成离子和电子部分之和：

• p. 8 •

$$H=H_\mathrm{I}+H_e\tag{1-2}$$

在这里H_I包含式(1-1)的第一部分：

$$H_\mathrm{I}=\sum_\mu\left[-\frac{\hbar^2}{2M_\mu}\nabla_\mu^2+\sum_{\nu>\mu}V_\mathrm{I}(\boldsymbol{X}_\mu-\boldsymbol{X}_\nu)\right]\tag{1-3}$$

---

1) 为原书页码，仅供参考，下同。——译者注

而 H_e 是剩余部分，包括电子和离子的相互作用：

$$H_e = \sum_i \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{j>i}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \sum_\mu U_{el}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{X}_\mu) \Big] \tag{1-4}$$

现在考虑离子固定时的电子薛定谔方程：

$$H_e\Psi_K(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) = E_K(\boldsymbol{X})\Psi_K(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) \tag{1-5}$$

$\boldsymbol{X}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 表示所有离子和电子的一组座标。电子体系的能量和电子态波函数依赖于离子的位置。在实践中，我们不能精确求解方程(1-5)，必须求助于近似方法。然而，为了继续讨论，我们可在此假设已得到了一组解的完备集合 $\{\Psi_K(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r})\}$，于是整个电子和离子体系的波函数将以 Ψ 为基函数展开。令 Q 表示确定体系总体状态所需的量子数，波函数记作：

$$\Phi_Q(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) = \sum_K \chi_K(Q,\boldsymbol{X})\Psi_K(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) \tag{1-6}$$

其中 Φ_Q 必须满足完整哈密顿量[方程(1-1)]的薛定谔方程，亦即：

$$H\Phi_Q(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) = \varepsilon_Q\Phi_Q(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) \tag{1-7}$$

我们假定电子波函数 Ψ_K 对所有的 $\boldsymbol{X}$ 是归一的，而且对给定的 $\boldsymbol{X}$，相应指标 K 正交。于是我们可利用方程(1-5)，将方程(1-6)代入方程(1-7)，并对所有的 $\boldsymbol{r}$ 积分，得到了一套关于函数 χ_K 的耦合方程：

$$\sum_K \{[H_I + E_K(\boldsymbol{X})]\delta_{KK'} + C_{K'K}(\boldsymbol{X})\}\chi_K(Q,\boldsymbol{X}) = \varepsilon_Q\chi_{K'}(Q,\boldsymbol{X}) \tag{1-8}$$

算符 $C_{K'K}(\boldsymbol{X})$ 为：

$$C_{K'K}(\boldsymbol{X}) = -\int\Psi_{K'}^*(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r})\sum_\mu \frac{\hbar^2}{2M_\mu}\cdot[\nabla_\mu^2\Psi_K(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r}) + 2\nabla_\mu\Psi_K(\boldsymbol{X},\boldsymbol{r})\cdot\nabla_\mu]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1-9}$$

在最低级(或绝热)近似下，耦合项 $C_{K'K}(\boldsymbol{X})$ 被完全忽略。这时方程(1-8)是对角的，表明离子体系的能级可由解如下薛定谔方程得到：

$$[H_I + E_K(\boldsymbol{X})]\chi_K(Q,\boldsymbol{X}) = \varepsilon_Q\chi_K(Q,\boldsymbol{X}) \tag{1-10}$$

方程(1-10)的哈密顿量可由 H_I[由方程(1-3)给出]加上 $E_K(\boldsymbol{X})$ 项得到，于是 $E_K(\boldsymbol{X})$ 可看作是对离子体系势能的贡献。这意味着势能依赖于电子态。当然这种依赖在一般情况下不应很强，这是由于固体的正常导电过程只涉及到费米面附近的少数电子的重新排列。项 $C_{KK'}(\boldsymbol{X})$ 是离子晶格的不同态间的耦合，对电子态不是对角的，所以会导致不同电子态的跃迁。C 的对角元对作为主要近似的方程(1-10)有一项贡献，这里将不作考虑。晶格和电子体系同时跃迁的矩阵元是

• p. 9 •

$$m_{K'K}(Q',Q) = \int\chi_{K'}^*(Q',\boldsymbol{X})C_{K'K}(\boldsymbol{X})\chi_K(Q,\boldsymbol{X})\mathrm{d}\boldsymbol{X} \tag{1-11}$$

这里 χ 是方程(1-10)的解。现在开始讨论这个问题中关于电子的部分[方程(1-5)]，但是对该问题的多体性处理将推迟到 1.3 节讨论。

1.2 单粒子薛定谔方程的解法

1.2.1 Bloch 定理

让我们开始先考虑具有某种对称性的晶体，以及在其中运动的单个电子。这里我们暂

不需要明确这电子运动时是否还有大量其他电子存在，只假设有一个有效势 $V(\boldsymbol{r})$ 作用在电子上。在 1.3 节将给出一个确切的方法建立合适的势场。

根据量子力学法则，可能的电子态由如下薛定谔方程的解给出：

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1-12}$$

这里 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ 是波函数，ε_i 是能量本征值，而 i 是下面要说明的量子数指标。势的对称性同晶格的对称性相同，因此其最重要的特征就是平移周期性。Felix Bloch(1929)第一次讨论这种对称性带来的结果已经过去了 60 年，现在称这样的波函数为 Bloch 波函数。它的性质对固体物理有很基本的重要性，因此，这里将花费一些时间确立它们。

首先注意到如果作用在位于 $\boldsymbol{r}$ 的电子上的晶体势是 $V(\boldsymbol{r})$，如果其位置移动一个平移矢量 $\boldsymbol{R}_j$，$V(\boldsymbol{r})$ 将保持不变，亦即

$$V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_j) = V(\boldsymbol{r}) \tag{1-13}$$

矢量 $\boldsymbol{R}_j$ 照例被表示成三个独立平移矢量之和：

$$\boldsymbol{R}_j = l_j\boldsymbol{a} + m_j\boldsymbol{b} + n_j\boldsymbol{c} \tag{1-14}$$

这里量 l_j，m_j 和 n_j 是整数，矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 根据晶格按标准方式定义，必属于 14 种可能的三维 Bravais 格子之一，例如可参阅 Kittel(1986)的书。为方便可定义一套平移算符 T_j，它具备性质：

$$T_j f(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_j) \tag{1-15}$$

这里 $f(\boldsymbol{r})$ 是位置的任意函数。算符 T_j 明显构成一个群，它们之间相互对易，并且由于方程(1-13)，T_j 和哈密顿量

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{1-16}$$

也对易，因此

$$[T_j, H] = 0 \tag{1-17}$$

这样波函数 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ 可选为能量和所有平移算符的本征函数，亦即，除了方程(1-12)，还有

$$T_j\psi_i(\boldsymbol{r}) = \psi_i(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_j) = \lambda_j\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1-18}$$

这里 λ_j 是描述算符 T_j 对函数 ψ_i 作用的本征值。下面我们要求群表示惟一，或者换句话说，ψ_i 的模保持平移不变，因此 λ_j 必是一个模为一的复数，记作：

• p. 10 •

$$\lambda_j = \exp(\mathrm{i}\theta_j) \tag{1-19}$$

这里 θ_j 是实数。

最后，考虑两个先后作用的平移算符 T_j 和 T_l。显然有

$$T_jT_l\psi_i(\boldsymbol{r}) = \psi_i(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{R}_l) = \lambda_j\lambda_l\psi_i(\boldsymbol{r}) = \lambda_{j+l}\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1-20}$$

因而根据式(1-19)可得：

$$\theta_j + \theta_l = \theta_{j+l} \tag{1-21}$$

若

$$\theta_j = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j \tag{1-22}$$

则上式满足。这里 $\boldsymbol{k}$ 是任意矢量，对每个操作均相同。它表征特定的波函数 $\psi_i(\boldsymbol{r})$，因而是下标 i 的一部分。若令除 $\boldsymbol{k}$ 外的量子数为 n，我们就可用 $\varepsilon_{n\boldsymbol{k}}$ 取代能量本征值 ε_i。Bloch 函数

现在满足：

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_j)=\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{1-23}$$

这就是 Bloch 定理。

显然 $\boldsymbol{k}$ 对描述 Bloch 函数有非常重要的意义。实际上，从式(1-23)可以看出，它具有长度倒数的量纲。因此，它是倒空间中的一个矢量。该空间可很方便地用矢量 $\boldsymbol{K}_s$ 定义的倒格子描述，$\boldsymbol{K}_s$ 满足：

$$\boldsymbol{K}_s\cdot\boldsymbol{R}_j=2\pi n_{sj} \tag{1-24}$$

其中 n_{sj}是整数（正、负或零），式(1-24)对所有平移 $\boldsymbol{R}_j$ 成立；所有矢量 $\boldsymbol{K}_s$ 的末端定义了一套点的格子，称作倒格子。正如式(1-14)将 $\boldsymbol{R}_j$ 表示成基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的线性组合，可将倒格矢表示成倒空间中基本平移矢量 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C}$ 的线性组合，亦即：

$$\boldsymbol{K}_s=g_{s1}\boldsymbol{A}+g_{s2}\boldsymbol{B}+g_{s3}\boldsymbol{C} \tag{1-25}$$

这里g_{s1},g_{s2},g_{s3}仍为整数。式(1-24)要求，$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{a}=2\pi,\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{b}=2\pi,\boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{c}=2\pi$，而所有其他标量积为零。这些方程的成立要求：

$$\boldsymbol{A}=2\pi\frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})},\boldsymbol{B}=2\pi\frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})},\boldsymbol{C}=2\pi\frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})} \tag{1-26}$$

这样我们就有了从晶格矢构筑倒格矢的公式。无疑读者知道这些方程，并已在晶体衍射理论中熟悉了它们。

从以上定义立刻可得出结论：波矢 $\boldsymbol{k}$ 可标记 Bloch 函数。为看出这点，考虑两矢量 $\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{k}'$，满足：

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s \tag{1-27}$$

这里 $\boldsymbol{K}_s$ 为任意倒格矢。由于式(1-24)，显然对所有矢量 $\boldsymbol{R}_j$ 有

$$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}=\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}_j} \tag{1-28}$$

因此，波函数 $\psi_{nk}(\boldsymbol{r})$和 $\psi_{nk'}(\boldsymbol{r})$有相同平移本征值 λ_c 满足式(1-27)的波矢 $\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'$被认为是等价的，并且我们采用如下约定（对所有矢量 $\boldsymbol{K}_s$）：

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=\psi_{nk+K_s}(\boldsymbol{r}) \tag{1-29}$$

这个约定意味着对薛定谔方程：

$$H\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{nk}\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{1-30}$$

· p. 11 ·

的本征值有

$$\varepsilon_{nk}=\varepsilon_{nk+K_s} \tag{1-31}$$

$\boldsymbol{k}$ 的取值被限制在倒空间中的某个元胞内。习惯上选择一个具有倒格子全部对称性的元胞，它被称作 Brillouin 区，可按如下方法构造：选任一个点作为原点，作出连接原点和其他格点的矢量，然后作出这些矢量的垂直平分面，Brillouin 区(BZ)就是这些垂直平分面围成的包含原点的最小体积。这里作出一些最常见的 BZ 图，它们对以后很有用。

在立方晶系中有三种 Bravais 格子：简立方(s. c.)，体心立方(b. c. c.)，面心立方(f. c. c.)。s. c. 的 Brillouin 区就是一个立方体，更有趣的是其他的立方格子情况。b. c. c. 格子的平移基矢由下式给出：

$$\boldsymbol{a}=\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}),\boldsymbol{b}=\frac{a}{2}(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}),\boldsymbol{c}=\frac{a}{2}(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z}) \tag{1-32}$$

对 f. c. c. 则有

$$\boldsymbol{a}=\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}),\boldsymbol{b}=\frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}),\boldsymbol{c}=\frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}) \tag{1-33}$$

这里 a 是晶格常量,$\hat{x}$,$\hat{y}$,$\hat{z}$ 是笛卡儿坐标单位矢量。利用式(1-26),我们得到倒空间的平移基矢:

对 b. c. c. 晶格

$$\boldsymbol{A}=\frac{2\pi}{a}(\hat{x}+\hat{y}),\boldsymbol{B}=\frac{2\pi}{a}(\hat{y}+\hat{z}),\boldsymbol{C}=\frac{2\pi}{a}(\hat{x}+\hat{z}) \tag{1-34}$$

对 f. c. c. 晶格

$$\boldsymbol{A}=\frac{2\pi}{a}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}),\boldsymbol{B}=\frac{2\pi}{a}(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}),\boldsymbol{C}=\frac{2\pi}{a}(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z}) \tag{1-35}$$

我们看到 b. c. c. 的倒格子是 f. c. c. ,反之亦然。现在很容易画出 BZ 图,这里图 1-1 对应 f. c. c. 晶格的 BZ,而图 1-2 则对应 b. c. c. 晶格。为以后参考用,我们加入六角晶格的 BZ 图(图 1-3)。一些特殊 $\boldsymbol{k}$ 点按首先由 Bouckaert 等(1936)引入的约定来标记,也可参阅 Bradley 和 Cracknell(1972)的书。

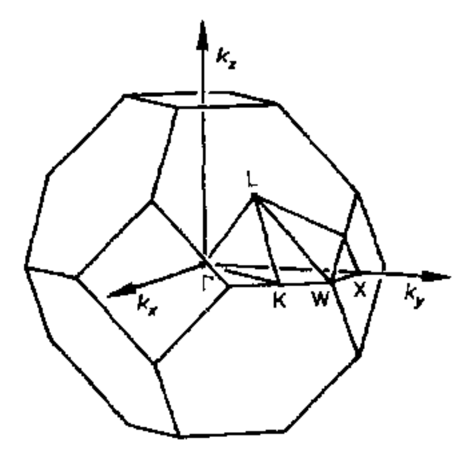


图 1-1 面心立方格子的 Brillouin 区

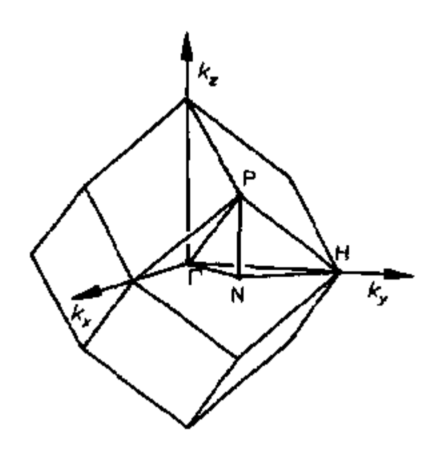


图 1-2 体心立方格子的 Brillouin 区

• p. 12 •

这些标记通常用来作能带结构图和对电子态对称性进行分类,这是因为大部分有趣的晶体具有比导致 Bloch 函数的平移不变性更多的对称性。所增加的对称操作,如旋转和反射,也构成群,即所谓点群。它们和平移群一起构成晶体的空间群,相应算符仍和哈密顿量互易,从而导致了电子态的分类(一般随 $\boldsymbol{k}$ 不同而不同)。这里没有篇幅讨论这个有趣但很专门的课题,但是如果将来的例子需要,再给出必要的解释。对细节有兴趣的读者可参阅 Koster(1957),Callaway(1964),Kovalev(1965),Bradley 和 Cracknell(1972),或者 Ludwig 和 Falter(1988)等的工作。

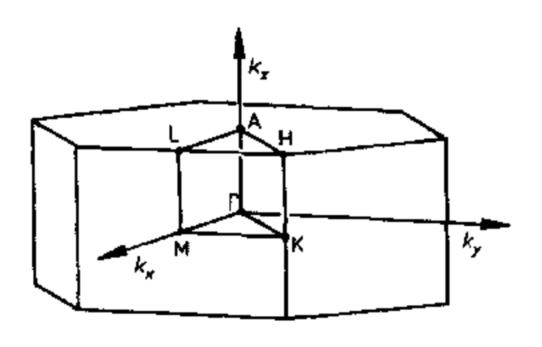


图 1-3 六角格子的 Brillouin 区

我们以确定 BZ 中点的个数从而得到态密度来结束本节。为此对 Bloch 函数施加所谓 Born-von Kārmān(或周期性)边界条件,即要求:

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a})=\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=\psi_{nk}(\boldsymbol{r}+N_2\boldsymbol{b})=\psi_{nk}(\boldsymbol{r}+N_3\boldsymbol{c}) \tag{1-36}$$

这里 $N=N_1\cdot N_2\cdot N_3$ 是晶体内晶胞的总数。采纳这些比较人为的边界条件是假设固体性质不依赖于这种特殊的选择,作此设定是为了方便解析工作。式(1-36)与 Bloch 定理以及式(1-24)一起意味着有

$$\exp(\mathrm{i}2\pi N_1k_1)=\exp(\mathrm{i}2\pi N_2k_2)=\exp(\mathrm{i}2\pi N_3k_3)=1 \tag{1-37}$$

这里 k_1,k_2,k_3 是 $\boldsymbol{k}$ 的分量,表示为

$$\boldsymbol{k}=k_1\boldsymbol{A}+k_2\boldsymbol{B}+k_3\boldsymbol{C} \tag{1-38}$$

这样所允许的 $\boldsymbol{k}$ 矢量的一般形式为

$$\boldsymbol{k}=\frac{m_1}{N_1}\boldsymbol{A}+\frac{m_2}{N_2}\boldsymbol{B}+\frac{m_3}{N_3}\boldsymbol{C} \tag{1-39}$$

这里 m_1,m_2,m_3 是整数(正,负或零),于是每个允许的 $\boldsymbol{k}$ 所占 $\boldsymbol{k}$ 空间的体积 d^3k 是各边分别为 $\boldsymbol{A}/N_1,\boldsymbol{B}/N_2,\boldsymbol{C}/N_3$ 的平行六面体,亦即

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}=\frac{\Omega_{\mathrm{BZ}}}{N} \tag{1-40}$$

这里 Ω_{BZ}是 BZ 的体积:

$$\Omega_{\mathrm{BZ}}=\boldsymbol{A}\cdot(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C}) \tag{1-41}$$

根据基本关系式(1-26)很容易看出:

$$\Omega_{\mathrm{BZ}}=(2\pi)^3/\Omega_{\mathrm{UC}} \tag{1-42}$$

其中 Ω_{UC}是元胞的体积:

$$\Omega_{\mathrm{UC}}=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}) \tag{1-43}$$

写出晶体的体积:

$$\Omega=N\Omega_{\mathrm{UC}} \tag{1-44}$$

从式(1-40)和(1-42)中看出:

• p. 13 •

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}=\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \tag{1-45}$$

这个关系给出将 $\boldsymbol{k}$ 矢量的求和转为积分的简单方法:

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\rightarrow\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}=N\frac{\Omega_{\mathrm{UC}}}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k} \tag{1-46}$$

上式指出 BZ 中可能的波矢个数与晶体中元胞的个数相同。式(1-46)将进一步应用于态密度 $N(\varepsilon)$的重要公式:

$$N(\varepsilon)=\frac{1}{\Omega_{\mathrm{BZ}}}\sum_{n}\int_{\mathrm{BZ}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\delta(\varepsilon-\varepsilon_{n\boldsymbol{k}}) \tag{1-47}$$

这里 $\delta(x)$是 Dirac δ 函数,并对整个 BZ 作积分。实际计算态密度时,必定会用到某些数值技巧,例如四面体方法。由于这是一个比较具体的课题,将不细述(可参阅 Coleridgede 等,1982;或 Skriver,1984)。然而 $N(\varepsilon)$本身相当合理,因为 δ 函数对态记数:当 $\varepsilon=\varepsilon_{n\boldsymbol{k}}$时积分为 1,否则为 0。比例常数是 $1/\Omega_{\mathrm{BZ}}$,它保证:

$$\int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b}N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=n_{ab} \tag{1-48}$$

这里 n_{ab} 是区间(ε_a,ε_b)内的能带个数。

1.2.2 平面波和赝势

现在我们开始描述解决包含在方程(1-12)中的能带结构问题的一些重要方法,主要集中在物理基础上,而将细节搁置一边,因为它们可在更专业的文章中找到。为使读者能领会该领域的文献,也为了我们自己方便,下面将采用原子单位制(a.u.)。其长度单位是玻尔半径 $a_0=\hbar^2/me^2(0.52918\times10^{-10}\text{m})$,能量单位是 Rydberg:$e^2/2a_0$(13.6057eV)。为使能量和长度单位取值为 1,可选择 $\hbar=1,e^2=2,m=1/2$。还有另一套原子单位,其中 $\hbar,m$ 和 e 都取值为 1,在这种情况下能量单位是 Hartree(27.2114eV)。

解能带结构问题,可尝试将 Bloch 函数用合适的基函数$\{\chi_j(\boldsymbol{r})\}$展开:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_j a_j(\boldsymbol{k})\chi_j(\boldsymbol{r}) \tag{1-49}$$

在实践上对 j 的求和是有限的,而且这套基函数 $\chi_j(r)$ 一般不必正交归一,但完备性是另一个问题。展开系数 $a_j(\boldsymbol{k})$ 可通过变分方法得到:将式(1-49)代入方程(1-12)中并左乘 $\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})$,作积分,然后对所得表达式作变分,即按式(1-16)H 的定义,我们可写出:

$$\delta\sum_{ij} a_i^*(\boldsymbol{k})a_j(\boldsymbol{k})\{\int\chi_i^*(\boldsymbol{r})H\chi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}\int\chi_i^*(\boldsymbol{r})\chi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r\} = 0 \tag{1-50}$$

由此可得:

$$\sum_j\{\int\chi_i^*(\boldsymbol{r})H\chi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}\int\chi_i^*(\boldsymbol{r})\chi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r\}a_j(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-51}$$

这个方程叫久期方程:它的精确解有赖于所选取的 $\chi_j(\boldsymbol{r})$ 的类型(它们可以,但也不必一定依赖于能量),但总可以通过令其行列式为零寻根,得到本征值 $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$。

1.2.2.1 平面波

• p.14 •

回到基本展开上来,我们从看起来简单的选择开始,用傅里叶级数。用能带论的语言称之为平面波展开:每个平面波被写成 Bloch 函数 $\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{r}]$,这里 $\boldsymbol{K}_s$ 是倒格矢。作一个平移,并注意到式(1-24),就容易看出它是一个 Bloch 函数,因此一个有效的展开是对倒格矢的求和,形如:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_s a_s(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-52}$$

这里 Ω 是晶体体积,能带指标在符号中暂时省略。因子 $\Omega^{-1/2}$ 保证了 $\psi_{\boldsymbol{k}}$ 在体积 Ω 内归一,只要

$$\sum_s |a_s(\boldsymbol{k})|^2 = 1 \tag{1-53}$$

为得到展开系数 $a_s(\boldsymbol{k})$ 和本征值 $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$,在平面波基上建立由式(1-50)和(1-51)描述的哈密顿矩阵元,所得久期方程可被写作:

$$\sum_s\{[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t)^2 - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}]\delta_{st} + V(\boldsymbol{K}_t - \boldsymbol{K}_s)\}\cdot a_s(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-54}$$

求解本征值 $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ 和本征矢 $a_s(\boldsymbol{k})$ 就构成了一个标准的线性代数问题,并可由将矩阵{…}对角化得到。量 $V(\boldsymbol{K})$ 是有效晶体势的傅里叶系数,可将有效晶体势表示成以晶体元胞为中心的一些相同项 $V_c(\boldsymbol{r})$ 之和:

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu} V_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\nu}) \tag{1-55}$$

来求得。直接计算可给出

$$V(\boldsymbol{K}) = \Omega_{\mathrm{UC}}^{-1}\int_{\Omega_{\mathrm{UC}}} \mathrm{e}^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} V_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r \tag{1-56}$$

式中又一次用到式(1-24)。

物理上可将 $V_c(\boldsymbol{r})$ 看作与原子势或原子势之和(若元胞包含一种以上原子的话)密切相关。对运动在晶体内的价电子,似乎很清楚在原子内部区域势不会弱,尽管在原子间区域可能正如此。实际上,对原子序数 Z(比如对铝 $Z=13$),化学价 Z_V(对铝 $Z_V=3$)的原子组成的固体,由于芯电子的静电屏蔽作用,对 $V(\boldsymbol{r})$ 的主要贡献自非常接近原子核区的 Coulomb 势 $-Ze^2/r$,变成芯外区域的 $-Z_V e^2/r$。由于周期性,再往外这个势在原子之间变得相当平缓。结果从式(1-56)可得到很多大的傅里叶系数,它们必须包含在久期方程(1-54)中。波长在近核处很短($|\boldsymbol{K}_t - \boldsymbol{K}_s|$大),而在间隙区则很长。为清楚地描述问题,Heine(1970)实际估算久期方程(1-54)的阶约为 $10^6 \times 10^6$。

这似乎和以下事实矛盾,即至少对简单金属(Na,K,Rb,Ca,Al 等)的电学性质,如果愿意接受表观电子质量有小的变化,实验似乎能用自由电子模型很好地描述(例如见 Ashcroft 和 Mermin,1976)。更准确地说,有二点理由值得注意:我们在物理上过高估计了傅里叶系数的个数,同样,电子相互间库仑作用的尚不清楚的影响也低于我们的估计。在 1.3 节我们描述有效晶体势和单粒子近似的物理基础时,会清楚为什么电子-电子相互作用会这么弱(当然存在重要的例外),另一方面,小的傅里叶系数,将由我们现在引进的赝势概念解释。

· p. 15 ·

根据实验事实,让我们先接受自由电子行为,并对所有倒格矢 $\boldsymbol{K}$,令 $V(\boldsymbol{K})=0$。当然,我们将假设后者仍有定义。这给出一个相当人为的固体,它没有势场但仍有晶格,称为"空晶格"。久期方程(1-54)现在很简单,对每个倒格矢 $\boldsymbol{K}_s$,它给出对应于给定 $\boldsymbol{k}$ 的解 ε_k。图 1-4 给出面心立方晶格 BZ 中一些典型方向的 ε-$\boldsymbol{k}$ 曲线。其中图 1-4和图 1-5 所标各字母和图 1-1,1-2 中的相对应。这些 ε-$\boldsymbol{k}$ 曲线称作"能带",大部分态是高度简并的。我们用出现在"能带"附近的数字来标记某些简并度。

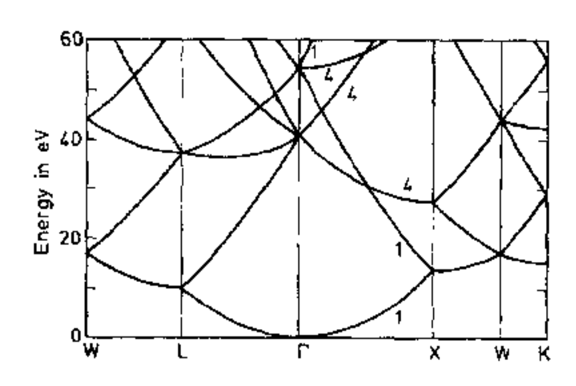


图 1-4 面心立方格子中,沿 BZ 的某些对称线的自由电子色散曲线,标记的点与图 1-1 中相同

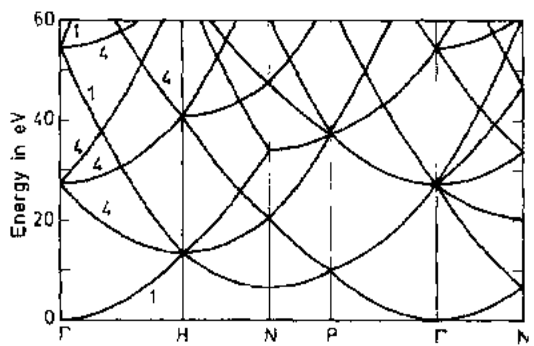


图 1-5 曲线与图 1-4 相同,但对应体心立方格子,标记的点见图 1-2

为描述简单金属的能带结构(至少在零级近似),我们首先必须忽略所有芯电子,然后根据费米-Dirac 统计,价电子从最低能态填充到费米能级。对单价金属,图 1-4 和 1-5 中最低能带是半满的,对为方便而选取的晶格常数 $a=2\pi a_0$,费米能约为 5eV。能带半满填充,来自我们考虑自旋简并时根据式(1-46)对态所作的计数,亦即,每个可能的 $\boldsymbol{k}$ 态占据二次,一次电子自旋向上,另一次则自旋向下。

更进一步,在方程(1-54)中,我们可经验地包括一个弱的晶体势,以得到近自由电子模型。这里,方程(1-54)中的晶体势可方便地由微扰论处理(Ashcroft 和 Mermin,1976)。并且不作任何计算,就知道在最低级近似,它会消除能带简并。由于最低能带是非简并的,在半满能带里,微扰的影响在费米能以上才会很大,比如在图 1-4 中,在那些首先出现简并的 W,L,X 等 $\boldsymbol{k}$ 点。结果是最低占据带只稍微畸变,导致观测到的表观电子质量的微小变化。但怎样才能证明这些呢?

• p. 16 •

晶体薛定谔方程的解很难得到,因为要同时处理原子核附近的强势场和核间较平缓和弱的势场(Heine,1970)。这就是为什么用平面波描述真实晶体势失败的原因。历史上设计了二种方法,在原子核附近修改式(1-52)展开用的平面波,来处理上述问题。一个是 Slater(1937)的缀加平面波(APW)方法,另一个是 Herring(1940)的正交平面波(OPW)方法。我们将在 1.2.3 节较详细介绍 Slater 的 APW 方法,而 Herring 的 OPW 方法仅用于引入赝势概念(OPW 的细节参阅:如 Calaway,1964,1974)。

1.2.2.2 赝势

用 Dirac 符号 $|\boldsymbol{K}\rangle$ 标记平面波,用 $|c\rangle$ 表示芯态,将 OPW 写作:

$$|\chi_{\boldsymbol{K}}\rangle = |\boldsymbol{K}\rangle - \sum_c |c\rangle\langle c|\boldsymbol{K}\rangle \tag{1-57}$$

求和包括所有芯态,作为提示,我们指出实空间表示可由与左矢 $\langle \boldsymbol{r}|$ 的标积得到,如

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{K}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-58}$$

显然由于不同芯态的正交性,有 $\langle c|\chi_{\boldsymbol{K}}\rangle=0$,因此 $|\chi_{\boldsymbol{K}}\rangle$ 与芯态正交。OPW[式(1-57)]由平滑部分 $|\boldsymbol{K}\rangle$(对不太大的 $\boldsymbol{K}$ 而言)和在芯区内有短波振荡的部分 $|c\rangle\langle c|\boldsymbol{K}\rangle$ 组成。因此可预期形如:

$$|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \sum_s a_s(\boldsymbol{k})|\chi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s}\rangle \tag{1-59}$$

的 Bloch 展开会收敛很快,这也由实际计算所证实。欲使式(1-57)正确,OPW 也必须是 Bloch 函数。严格讲,只有当态 $|c\rangle$ 也构筑成有 Bloch 对称性时才如此。在形式上这可由对芯态作线性组合得到,亦即,将右矢 $|c\rangle$ 说明为

$$|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\mu}} |c_{\mu}\rangle \tag{1-60}$$

求和遍及整个晶格,$|c_{\mu}\rangle$ 表示以 $\boldsymbol{R}_{\mu}$ 为中心的芯态 c。上式的芯态符号中去除了 $\boldsymbol{k}$ 矢量标记,只要中心位于不同原子的芯态不交迭,这就不会发生任何问题。现在同在平面波中一样,计算与式(1-54)类似的久期方程,可得:

$$\sum_s \{[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)^2 - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}]\delta_{st} + V^{\mathrm{OPW}}(\boldsymbol{K}_t - \boldsymbol{K}_s)\} \cdot a_s(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-61}$$

这里"OPW-傅里叶系数"这样得到：

$$V^{\mathrm{OPW}}(\boldsymbol{K}_t - \boldsymbol{K}_s) = V(\boldsymbol{K}_t - \boldsymbol{K}_s) + \sum_c (\varepsilon_k - \varepsilon_c)\langle \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_t | c\rangle\langle c | \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s\rangle \tag{1-62}$$

$V(\boldsymbol{K}_t - \boldsymbol{K}_s)$是式(1-56)给出的傅里叶系数，在导出式(1-62)时假设芯态是 H 的能量为 ε_c 的本征态。至此我们已讨论了 OPW 理论，下面开始赝势概念的推导，可以用几个步骤来描述(大致按历史发展)。

首先可看到(Heine，1970)OPW 久期方程(1-61)同平面波(PW)久期方程(1-54)具有相同形式，后者只是薛定谔方程：

$$(T + V)|\psi_k\rangle = \varepsilon_k|\psi_k\rangle \tag{1-63}$$

· p. 17 ·

其中 T 是在 PW 表象中的动能算符，类似地我们可以把方程(1-61)重新解释成同一方程的平面波表示：

$$(T + V_{\mathrm{ps}})|\phi_k\rangle = \varepsilon_k|\phi_k\rangle \tag{1-64}$$

其中 V_{ps}是一个适当的算符，它在平面波$|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t\rangle$和$|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s\rangle$间的矩阵元等于式(1-62)的 V^{OPW}。经过观察，可知：

$$V_{\mathrm{ps}} = V + \sum_c (\varepsilon_k - \varepsilon_c)|c\rangle\langle c| \tag{1-65}$$

量 V_{ps}是赝势，它的基本性质是：方程(1-64)的本征值与在真实势下从态$|\phi_k\rangle$中去除芯态后的价带的本征值相同(Heine，1970)。它比真实势 V 弱，这是因为 V 是吸引势，而式(1-65)右边加上的一项为正(由于价电子能量 ε_k 在负的芯电子能量 ε_c 之上)；Phillips 和 Kleinman (1959)以及 Antoncik(1959)首次将 OPW 方程表成式(1-64)，从而开始了这种形式的赝势理论。

由式(1-65)得到赝势实际上很难，因此我们按 Austin 等(1962)的论述，首先表明赝势有许多其他形式，因而有许多更为实际的构成方法。当然，最重要的是必须得到一种赝势，它能说明为什么晶体势看起来会那么弱。于是考虑(Austin 等，1962)一个一般(但非厄米)的势 V_A，它定义为：

$$V_A|\phi\rangle = \sum_c |c\rangle\langle F_c|\phi\rangle \tag{1-66}$$

这里函数 $F_c = F_c(\boldsymbol{r})$相当任意，而$|c\rangle$同以前一样表示芯态。$|\phi\rangle$应该服从和$|\psi\rangle$一样的边界条件，假设满足：

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \tag{1-67}$$

现在不难显示，只要$|\psi\rangle$和$|\phi\rangle$不正交，方程

$$(H + V_A)|\phi\rangle = \varepsilon'|\phi\rangle \tag{1-68}$$

的本征值 ε'就与$|\psi\rangle$的一样，即 $\varepsilon' = \varepsilon$。为此，只要构成式(1-68)与$\langle\psi|$的标积并利用$\langle\psi|c\rangle = 0$ 即可。

势 V_A 提供的选择自由度现在很明显，因为以某种聪明方式选择的 F_c 可用于方程(1-68)，并根据人们希望，应用到简单的原子情况或晶体。一种特别吸引人的形式可这样得到：对简单的原子情况，要求势 V_A 尽可能好地与原子核势抵消，然后将该势转移到晶体中(参阅 Heine，1970)。可构筑适当的 F_c，并写出赝势为

$$V_{\mathrm{ps}} = V - \sum_c |c\rangle\langle c|V \tag{1-69}$$

抵消可以这样看：若芯函数是完备的，就有著名的完备关系式：

$$\sum_c |c\rangle\langle c| = I \tag{1-70}$$

因而在这种情况下由式(1-69)给出的 V_{ps} 将是零。但是，它们当然不是完备的，所以方程(1-70)的左边小于 1，因而抵消作用虽然很大，但并不完全。可以更形象地得到抵消，为此将式(1-69)近似成它在式(1-68)中作用在一个在芯区不变的非常光滑的函数 ϕ 上时的形式，然后将 ϕ 提出 $\langle c|V|\phi\rangle$ 所含的积分外，可得局域势：

$$V_{ps}(\boldsymbol{r}) \cong V(\boldsymbol{r}) - \sum_c \left(\int \psi_c^* V \mathrm{d}^3 r\right)\psi_c(\boldsymbol{r}) \tag{1-71}$$

• p. 18 •

这里 $\psi_c(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|c\rangle$，而且对 c 的求和只包含出现在 ϕ 中的角动量分量。图 1-6 给出了 Na^+ 的赝势，它被写作 $V_{ps}(r) = Z_{ps}(r)/r$，而且对 s 函数作出了 $Z_{ps}(r)$ 图。在芯区外 $Z_{ps} = -1$(Na^+ 的价)，而在芯区内抵消是相当明显的，但在原点仍然发散。赝势的普遍形式不论在数学上和图象上都得到许多经验赝势或模型势的确认和推动，它们在 60 年代和 70 年代被成功引入以简化电子结构计算(Cohen 和 Heine，1970；Heine 和 Weaire，1970；Harrison，1966)。这些经验赝势和模型势不需要包含原子芯态和用以束缚芯态的强势，因此证实了观察到的近自由电子行为。在详细计算中，总有效势只用少数傅里叶展开项表示。其系数被调整到与实验所测能带特征相吻合。另一种做法是调整表示离子实势的简单函数以给出实验电离势。典型的方法是将远离原子核的库仑尾在芯区半径内改变成与态有关的常数。一旦得到裸离子的赝势，就将其植入电子气，然后电子气对它屏蔽，从而给出固体的总赝势。这个屏蔽可用线性介电函数方法得到，所以能带结构与实验值符合很好(如果高阶傅里叶分量设为 0)。

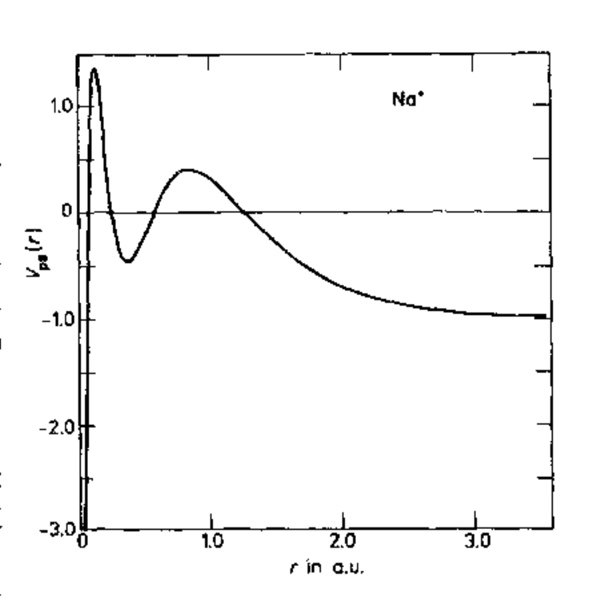


图 1-6　Na^+ 离子产生的 s 波函数的赝势 $V_{ps} = \frac{Z_{ps}(r)}{r}$

对迄今讨论过的各类赝势，我们不作更详细的论述，而只对我们感兴趣的自洽计算中所用的现代赝势介绍如下。

1.2.2.3　保模赝势

很早就认识到赝势的波函数有一定问题。归一的赝波函数和归一的"精确"波函数在芯外区域有相同形状，但振幅不同。写出 $|\psi_k\rangle$ 的模，并设赝波函数 $|\phi_k\rangle$ 归一，就容易看出这点，

$$\langle \psi_k|\psi_k\rangle = 1 - \sum_c |\langle c|\phi_k\rangle|^2 \tag{1-72}$$

• p. 19 •

于是归一化的赝波函数产生模小于一的函数$|\phi_k\rangle$，因为归一了的$|\phi_k\rangle$将变成$|\tilde{\phi}_k\rangle$：

$$|\tilde{\phi}_k\rangle = |\phi_k\rangle/[1 - \sum_c \langle c|\phi_k\rangle|^2]^{1/2} \quad (1\text{-}73)$$

因此在芯区外$|\psi_k\rangle$和$|\phi_k\rangle$吻合时，归一的$|\tilde{\phi}_k\rangle$比赝波函数大。这对具有一般形式(1-66)的赝波函数同样正确，这里归一化的$|\psi_k\rangle$也可写成：

$$|\psi_k\rangle = C|\phi_k\rangle + \sum_c \alpha_c|c\rangle \quad (1\text{-}74)$$

其中$C\neq1$，系数α_c也不为零，因此它也存在同样问题。如果要求诸如原子间的键电荷密度之类化学方面的知识，问题就很严重。自洽计算中也有问题，因为价态和芯态间的不正确的电荷分布将引起有效势的误差(见第3节)。赝波函数与芯态正交至少在原则上可以解决这些问题。然而这不只是一个困难的步骤，它还会失去为忽略芯态而创造的赝势方法的所有优点。

构筑现代赝势时，首先抛弃了任何类似式(1-74)的关系，亦即，放弃任何与芯态正交的打算。当然，同以前一样用了孤立原子(或离子)来建立赝势。按照Hamann(1979)，Bachelet等(1982)和Hamann(1989)的工作，我们要求原子的赝波函数是无节点的，而且当归一以后，在某个“芯半径”R外与真实价态波函数相同。另外，真实原子和“赝原子”对某些选定的电子组态(常是基态)应有相同的价态本征值，而且在半径为R的球内所含赝电荷应当与在该球内的真实电荷相同(Kerker，1980)。Hamann(1979)使用“保模”(norm conserving)一词来描述这种方式建立的赝势。

要使赝势有用，它的芯部分必须能转移到外部势变化了的其他情形，如在分子，固体或表面。似乎是Topp和Hopfield(1973)首先用径向薛定谔方程的Wronskian行列式导出的等式来建立赝势；该等式被Hamann(1979)用来保证保模守恒赝势(NCPP)的可转移性。它可通过对某能量为ε(不一定是本征值)的径向函数$u_l(\varepsilon,r)$的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2}+V_l(r)\right]u_l(\varepsilon,r)=\varepsilon u_l(\varepsilon,r) \quad (1\text{-}75)$$

以及类似地对$u_l(\varepsilon+d\varepsilon,r)$的方程进行运算得到。势$V_l$除包含离心项$l(l+1)/r^2$外是任意的，但是它一定不能依赖于能量$\varepsilon$(正如绝大多数老的赝势)。很容易导出：

$$\left[u_l^2(\varepsilon,r)\frac{d}{d\varepsilon}\frac{d}{dr}\ln u_l(\varepsilon,r)\right]_R = -\int_0^R u_l^2(\varepsilon,r)dr \quad (1\text{-}76)$$

• p. 20 •

方程(1-76)的结论是对两个势$V_l^{(1)}$和$V_l^{(2)}$，只要解$u_l^{(1)}$和$u_l^{(2)}$满足$u_l^{(1)}(R)=u_l^{(2)}(R)$，而且在半径为$R$的球内有相同的电荷，那末它们在$R$处的散射相移在$\varepsilon$附近的线性能量变分也是相等的。散射相移与对数微商的联系是基本的，它们与能带问题的关系将在1.2.3节澄清。要求赝波函数在$r>R$时必须与全部波函数一致，以保证$r>R$时电荷相同，从而当转移到其他系统时，在一级近似下可认为NCPP的散射性质和全势具有相同的能量变分(Bachelet等，1982)。

为给读者一个具体例子，在结束本节前，我们基本根据Hamann(1983)的方法概述NCPP的建立。第一步是计算感兴趣的原子的自洽局域密度泛函(LDF)势$V(r)$，1.3节将给出关于LDF近似和$V(r)$定义的细节。这就完全定义了式(1-75)中的$V_l(r)$，这一步意

味着该方程成为 ε_l 和 u_l 的本征方程。下一步是选择"芯半径"r_{cl}，经验上约取 $u_l(r)$ 为最大值时的半径的一半。现在就可能选取一个外半径，在那里赝波函数将精确收敛到全势波函数，发现取 $R_l=2.5r_{cl}$较实用。取 $\varepsilon=\varepsilon_l$，对方程(1-75)从原点到 R_l 积分，并归一 u_l 使

$$4\pi\int_0^{R_l}u_l^2(r)\mathrm{d}r = 1 \tag{1-77}$$

归一的 $u_l(r)|_{r=R_l}$和它的一次微商$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}u_l(r)|_{r=R_l}$被记录下来。

接着，如下定义一个所谓的中介赝势：

$$V_{1l}(r) = [1 - f(r/r_{cl})]V(r) + c_l f(r/r_{cl}) + \frac{l(l+1)}{r^2} \tag{1-78}$$

其中截断函数取

$$f(r/r_{cl}) = \exp[-(r/r_{cl})^{3.5}] \tag{1-79}$$

已被证明是有效的(Bachelet 等，1982)。可见对 $r>r_{cl}$，V_{1l}收敛到势 $V(r)$，现在就可将 V_{1l} 用到径向薛定谔方程，求出无节点的中介波函数 $w_{1l}(r)$，并要求全势和中介赝势的本征值相符。调整系数 c_l 满足：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln w_{1l}(r)|_{R_l} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln u_l(r)|_{R_l} \tag{1-80}$$

可发现一个比例因子使得二波函数在 R_l 处相等：

$$\gamma_l = u_l(R_l)/w_{1l}(R_l) \tag{1-81}$$

再加一个短程保模项就可得到最后的赝波函数：

$$w_{2l}(r) = \gamma_l[w_{1l}(r) + \delta_l g_l(r)] \tag{1-82}$$

其中 δ_l 是用 w_{1l}归一化的条件导出的方程的较小的解，亦即

$$\gamma_l^2\int_0^{R_l}[w_{1l}(r) + \delta_l g_l(r)]^2\mathrm{d}r = 1 \tag{1-83}$$

这里选择$g_l(r)$为

$$g_l(r) = r^{l+1}f(r/r_{cl}) \tag{1-84}$$

最后的赝势 V_{2l}可由薛定谔方程求逆得出：

$$V_{2l}(r) = \varepsilon_l + \frac{1}{w_{2l(r)}}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}w_{2l}(r) \tag{1-85}$$

用上面给定的参数，可解析求得 V_{2l}(Bachelet 等，1982)。

·p. 21·

无论对 $u_l(r)$或 $w_{2l}(r)$，选定关键等式(1-76)的右边在 $R=R_l$ 处相等，这意味着在能量 ε 处，它们的对数微商在 Tayler 展开的一阶项$(\varepsilon-\varepsilon_l)$是相等的。所以作为一个好的近似，在偏离选定的能量 ε_l 时，V_{2l}的 l 分波散射率可以认为也与全势的散射率相同。

最后，在重要的最后一步中，赝势 $V_{2l}(r)$被除去屏蔽，得到离子赝势：

$$V_l^{\text{ion}}(r) = V_{2l}(r) - V^{\text{H}}(n,r) - V_{\text{XC}}(n,r) \tag{1-86}$$

这里 V^{H} 是 Hartree 势，而 V_{XC}是交换关联势。它们对应从

$$n(r) = \sum_l n_l[w_{2l}(r)/r]^2 \tag{1-87}$$

中得到的原子的价电子密度[参见式(1-386)]，其中 n_l 是价态占据数。

作为一个例子，图1-7给出了 Bachelet 等(1982)按以上程序得到的铝离子赝势。正如

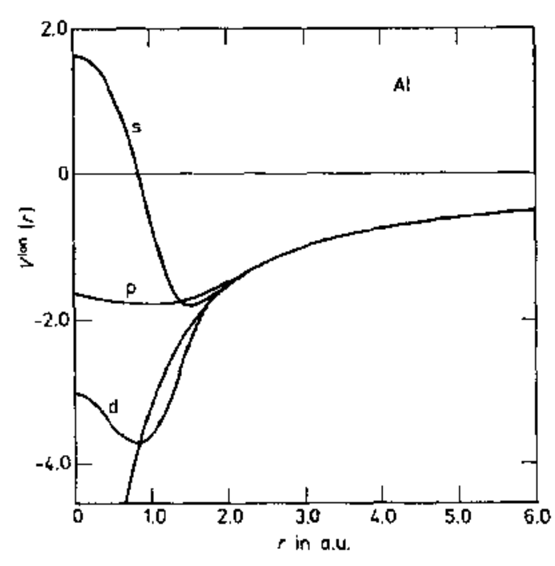


图1-7 Bachelet 等给出的 Al 的 s,p 和 d 态的保模赝势，无标记的曲线对应裸离子势 $-\frac{Z_{val}(r)}{r}$

老的赝势中那样，芯区的抵消作用很明显，但原点不再有奇异性。对能带计算，现在还要把离子赝势转移到固体中去，且再次被屏蔽，即加上与自洽的固体电荷密度相应的 Hartree 势和交换关联势。电荷密度可由 Blcoh 函数通过

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu k} |\psi_{\nu k}(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1-88}$$

得到，这里对能带指标 ν 和波矢 $\boldsymbol{k}$ 的求和遍及所有占据态。在1-3节将再回来讨论自洽步骤。通常的步骤是用平面波展开建立 Blcoh 函数，如前面由式(1-52)和(1-54)概述的那样，后式中的 $V(\boldsymbol{K})$ 当作屏蔽赝势的平面波矩阵元。但是这并非一个必要的步骤。也可选择下节的其他几种方法之一。值得注意的是，与模型或经验赝势不同，不再需要介电函数的屏蔽。

1.2.3 缀加平面波和 Green 函数

在 Slater(1937)最初的缀加平面波(APW)方法(Slater,1965)里，有一个关于晶体势形式的假设。它假设势在以各原子为中心的不交迭的球中是球对称的，而在球外区域是常数。由于这种势的特殊形状，它被叫做"muffin-tin"势，而该球(选得尽可能得大)则称为"muffin-tin"球。球外区域叫做间隙区(IS)，用 S_ν 表示以元胞中原子 ν 为中心的球半径。尽管这不是晶体中实际发现的势的完美表示，但是从它能得到薛定谔方程的比较精确的解。发现了这些解后，势与假设形状的偏离部分就可当作微扰处理。

•p. 22•

1.2.3.1 缀加平面波(APW)

Bloch 函数的基本展开又一次写作：

$$|\psi_k\rangle = \sum_s a_s(\boldsymbol{k})|\chi_{k+K_s}\rangle \tag{1-89}$$

同以前一样，对 s 的(有限)求和遍及所有倒格点，但基函数是以比较精巧的方式构筑的。它们在间隙区(亦即 r 在 IS)是平面波：

$$\langle \boldsymbol{r}|\chi_{k+K_s}\rangle = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-90}$$

因为这里的势是常数。这当然满足 Bloch 条件。而在元胞内，在中心为 τ_ν 的球内部，有

$$\langle \boldsymbol{r}|\chi_{k+K_s}\rangle = \sum_L C_{L\nu}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)R_{l\nu}(\varepsilon,r)Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-91}$$

这里 L 同时表示角动量量子数 l 和磁量子数 m，亦即：$\sum_L = \sum_l \sum_{m=-l}^{l}$，$Y_L(\hat{\boldsymbol{r}})$ 是球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，而函数 $R_{l\nu}(\varepsilon,r)$ 是径向薛定谔方程：

$$-\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R_{l\nu}}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{l(l+1)}{r^2}+V_\nu(r)-\varepsilon\right]R_{l\nu}(\varepsilon,r)=0 \tag{1-92}$$

在原点规则的(数值)解。能量 ε 在这里是变量,而不是本征值。要求 $\langle \boldsymbol{r}|\chi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s}\rangle$ 的值在 muffin-tin 球的表面与方程(1-90)给定的平面波连续相接,即可得到方程(1-91)中的系数 $C_L(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)$。这就是缀加的含义,数学上可用众所周知的等式

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=4\pi\sum_L \mathrm{i}^l j_l(kr)Y_L^*(\hat{\boldsymbol{k}})Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-93}$$

来实现。这里 $j_l(kr)$ 是 l 阶球 Bessel 函数(提醒读者,它是当势能为0,$\varepsilon=k^2$ 时径向薛定谔方程(1-92)的允许的解)。利用(1-93),容易得到系数 $C_{L\nu}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)$ 为

$$C_{L\nu}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)=4\pi\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{\tau}_\nu}j_l(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s|S_\nu)\cdot Y_L^*(\widehat{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s})/R_{l\nu}(\varepsilon,S_\nu) \tag{1-94}$$

上式连同式(1-90),(1-91)一起定义了缀加平面波(APW),由其构造的方法可知它在 muffin-tin 球边界上的斜率不连续。因此必须小心处理求解展开系数 $a_s(\boldsymbol{k})$ 的变分表达式。

我们将 APW 方程下的哈密顿量记作 H_0,亦即

$$H_0=-\nabla^2+V_{\mathrm{mt}} \tag{1-95}$$

这里 muffin-tin 势 V_{mt} 在间隙区为常数而在以 V_{mt} 为中心的 muffin-tin 球内为 $V_\nu(r)$。对元胞的积分 $\int_{\mathrm{UC}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})H_0\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r$,现在可写作 muffin-tin 球的积分和间隙区积分之和,所以

·p. 23·

$$\int_{\mathrm{UC}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})H_0\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=-\int_{\mathrm{MT}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\nabla^2\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r$$
$$-\int_{\mathrm{IS}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\nabla^2\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r+\int_{\mathrm{UC}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})V_{\mathrm{mt}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r \tag{1-96}$$

对右边头两项应用 Green 等式,可推出:

$$\int_{\mathrm{UC}}\{[\nabla\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})][\nabla\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})]+\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})V_{\mathrm{mt}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})-\varepsilon\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}\mathrm{d}^3r$$
$$-\int_{\mathrm{UC}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})(H_0-\varepsilon)\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r+\int_s\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r}^{(-)})\left\{\frac{\partial\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}^{(-)})}{\partial r}-\frac{\partial\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}^{(+)})}{\partial r}\right\}\mathrm{d}S \tag{1-97}$$

其中右边最后一项是 muffin-tin 球的表面积分,$\boldsymbol{r}^{(-)}$ 和 $\boldsymbol{r}^{(+)}$ 分别表示 muffin-tin 球边界内和边界外的位置(Loucks,1967)。它们来自于上面提到的斜率不连续性。

注意这一点很重要,对方程(1-97)的左边变分,得到的 Euler-Lagrange 方程就是薛定谔方程(参见 Merzbacher,1970):

$$(H_0-\varepsilon)\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=0 \tag{1-98}$$

这样,对式(1-97)的所有右边部分,而不只是积分 $\int_{\mathrm{UC}}\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})(H_0-\varepsilon)\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r$,都要作变分以得到方程(1-89)中的系数 $a_s(\boldsymbol{k})$。因此将式(1-89)代到式(1-97)的右边,对系数 $a_t^*(\boldsymbol{k})$ 变分,可得代数方程:

$$\sum_s\{\langle t|H_0-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}|s\rangle+\langle t|S|s\rangle\}a_s(\boldsymbol{k})=0 \tag{1-99}$$

这里定义:

$$\langle t|H_0-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}|s\rangle=\int_{\mathrm{UC}}\chi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t}^*(\boldsymbol{r})(H_0-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})\chi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r \tag{1-100}$$

及

$$\langle t|S|s\rangle = \int_S \chi^*_{k+K_t}(\boldsymbol{r})\left[\frac{\partial}{\partial r}\chi_{k+K_s}(\boldsymbol{r}^{(-)}) - \frac{\partial}{\partial r}\chi_{k+K_s}(\boldsymbol{r}^{(+)})\right]\mathrm{d}S \tag{1-101}$$

让我们暂时假设一个原胞内仅有一个原子以简化讨论。在 muffin-tin 球内，APW 就是 H_0 的一个本征函数，所以估算式(1-100)时只保留间隙区积分的部分，即

$$\langle t|H_0 - \varepsilon_k|s\rangle = [(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s)^2 - \varepsilon_k]\int_{\mathrm{IS}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t)\cdot \boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3 r \tag{1-102}$$

(这里 ε_k 从常数间隙势算起)。所剩积分可被表示为(Loucks，1967)

$$\int_{\mathrm{IS}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t)\cdot \boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3 r = \Omega_{\mathrm{UC}}\delta_{ts} - 4\pi S^2 \frac{j_1(|\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t|S)}{|\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t|} \tag{1-103}$$

表面积分式(1-101)计算很直接，再利用球谐函数的相加定理，除以元胞体积并整理各项后，我们将式(1-94)写成：

$$\sum_s \{[(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s)^2 - \varepsilon_k]\delta_{ts} + V^{\mathrm{APW}}(\boldsymbol{K}_t, \boldsymbol{K}_s)\} \cdot a_s(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-104}$$

这里

$$V^{\mathrm{APW}}(\boldsymbol{K}_t, \boldsymbol{K}_s) = \frac{4\pi S^2}{\Omega_{\mathrm{UC}}}\sum_l (2l+1)P_l(cos\theta_{ts}) \cdot j_l(|\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_t|S)j_l(|\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s|S)$$
$$\cdot \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln R_l(\varepsilon, r) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln j_l(|\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s|r)\right]_s - [(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{K}_s)^2 - \varepsilon_k] \cdot \frac{4\pi S^2}{\Omega_{\mathrm{UC}}}\frac{j_1(|\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t|S)}{|\boldsymbol{k}_s - \boldsymbol{K}_t|} \tag{1-105}$$

•p. 24•

$P_l(x)$是 l 阶 Legendre 多项式，θ_{ts}是矢量 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s$ 间的夹角。APW 方程的这种形式对讨论近自由电子行为的局限相当方便，但是还有一种更适于实际计算的 APW 方程，其细节可在 Loucks(1967)的书中找到。

有了 APW 方程，我们可以重复近自由电子行为的讨论。但我们现在能通过半定量地处理铜这样一个重要的例子来拓宽我们理解，它既有近自由电子行为，又有对近自由电子很大的偏离。

我们先仿效 Slater(1965)，检查式(1-104)和(1-105)，首先查看对角元。由于对小变量 x，球 Bessel 函数的渐近形式是

$$j_l(x) \xrightarrow[x\to 0]{} x^l/(2l+1)!! \tag{1-106}$$

且 $P_l(1)=1$。$\boldsymbol{K}_s=\boldsymbol{K}_t$ 时我们可将式(1-105)写成：

$$V^{\mathrm{APW}}(\boldsymbol{K}_s, \boldsymbol{K}_s) = \frac{4\pi S^2}{\Omega_{\mathrm{UC}}}\sum_l (2l+1)j_l^2(|\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s|S) \cdot \Delta D_l(\varepsilon) - [(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s)^2 - \varepsilon_k]\frac{4\pi S^3}{3\Omega_{\mathrm{UC}}} \tag{1-107}$$

这里 ΔD_l 是对数微商之差：

$$\Delta D_l(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln R_l(\varepsilon, r)\bigg|_S - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln j_l(|\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s|r)\bigg|_S \tag{1-108}$$

我们利用微扰理论(以后作证明)，将久期行列式用其对角项的乘积代替。如果令行列式为零，也就是令某一对角项为零，于是从方程(1-104)和(1-107)得到：

$$\varepsilon_k \simeq (\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s)^2 + \frac{4\pi S^2}{\Omega_{\mathrm{UC}} - \Omega_{\mathrm{MT}}}\sum_l (2l+1)j_l^2(|\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_s|S)\Delta D_l(\varepsilon_k) \tag{1-109}$$

这里 Ω_{MT}是 muffin-tin 球的体积。$\Delta D_l(\varepsilon)\simeq 0$的情况属于近自由电子，因为[正如在式

(1-93)后所述]球 Bessel 函数是空晶格(即自由电子)的径向薛定谔方程的解。在这种情况下,式(1-109)给出 $\varepsilon_k \simeq (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)^2$,可将其代入非对角矩阵 $V^{\text{APW}}(\boldsymbol{K}_t,\boldsymbol{K}_s)$,式(1-105)右边最后一项被消去,使得 $\boldsymbol{K}_t \neq \boldsymbol{K}_s$ 时 $V^{\text{APW}}(\boldsymbol{K}_t,\boldsymbol{K}_s) \simeq 0$,这个步骤证明微扰理论的应用是正确的。

下一步是检查对数微商 $\Delta D_l(\varepsilon)$ 的计算值。并使其函数形式看起来合理。图1-8中的虚线是自由电子对数微商(乘以 S),即 $S\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln j_l(kr)\Big|_{r=S}$,其中 $k^2=\varepsilon$,$S=2.415a_0$(对铜)。实线是由文献(Slater,1965;Mattheiss 等,1968)整理得到的对数微商 $S\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln R_l(\varepsilon,r)\Big|_S$ 估计值,除了 $l=2$ 外,它们与自由电子的值很相似。这个陈述只适用于在 S 处的对数微商,而不适于径向函数本身。它们在原子内部深处与球 Bessel 函数完全不同,由于正交的需要,它们表现出很强的芯区振荡。所以仅当 $l\neq 2$ 时球 Bessel 函数才可视为赝函数。因此我们对于 Cu 这种情况不能真地忽略 $V^{\text{APW}}(\boldsymbol{K}_t,\boldsymbol{K}_s)$ 的非对角元。于是从数值结果着手,我们来考察 Burdick(1963)所作的计算,这是一个比较著名的工作。计算结果是用 APW 方法,利用 Chodorow(1939a,b)在 Cu^+ 的 Hartree 和 Hartree-Fock 计算基础上构筑的经验势得到的。

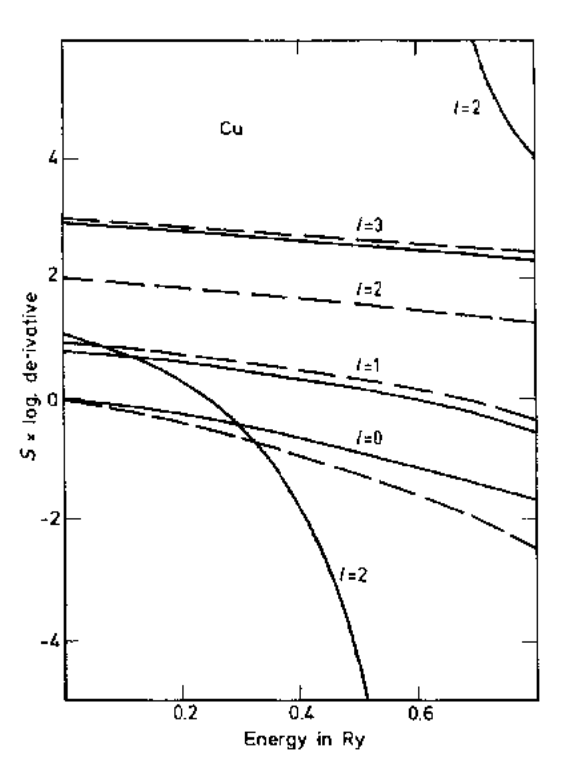


图1-8 作为能量函数的对数微商;Cu(实线),自由电子(虚线)

•p. 25•

图1-9给出了 Burdick 的结果,并与 Thiry(1979)作的角分辨光电子发射实验的测量结果相比较。测量与计算得到的能量之间的符合相当令人惊讶。在1.4.1.1节中将对此事实作进一步评论。这里我们想较细致地考察计算得到的能带结构。能带在 BZ 中 Γ 点(对应 $\boldsymbol{k}=(0,0,0)$)的 $\varepsilon=0$ Ry;Γ_1 表示与 s 波函数($l=0$)有相同的对称性。抛物状的 ε_k 曲线被标为 $\Gamma_{25'}$ 和 Γ_{12} 的从 Γ 点开始的较扁平的带中断(称之为杂化)。这些带有 d 态的对称性,$\Gamma_{25'}$ 是三重简并,具有 xy,yz 和 zx 的变换性质,而 Γ_{12} 是二重简并,具有 x^2-y^2 和 $2z^2-x^2-y^2$ 的变换性质(这些乘积是 $l=2$ 的实球谐函数的简化符号)。标记为 Δ_5 和 Λ_3 的能带是二重简并的 d 态。请进一步注意在 $\varepsilon\approx 0.804$Ry 的态 $X_{4'}$ 和在 $\varepsilon\approx 0.608$Ry 的态 $L_{2'}$,那里能带结构又大致呈现为抛物线。这些标记表示 p 对称性($l=1$)。其对数微商与自由电子的值非常相近

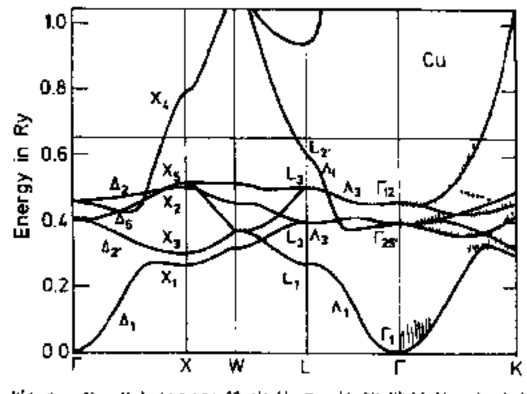


图1-9 Burdick(1963)算出的 Cu 的能带结构,实验值(ΓK 之间的竖条)是 Thiry 等(1979)的角分辨光电子发射实验结果,黑点可认为是表面态

(见图1-8)。的确,对 Cu 晶格常数 $a=6.8309a_0$,在 X 的自由电子值是$(2\pi/a)^2=0.846$Ry,而在 L 则是$(\pi\sqrt{3}/a)^2=0.635$Ry,合理地接近于 $X_{4'}$和 L_2的值。

考虑非 d 态,我们强调:尽管一些能量与自由电子的值相近,其波函数却与反映自由电子的平面波相距甚远。虽然在原子球外,波函数用单个平面波描述很精确,但在球内波函数要经历表征原子波函数的所有振荡。关键在于单个平面波可以与球内薛定谔方程的解平滑地衔接起来,并且这个解的能量也与平面波能量相同(Slater,1965)。

·p. 26·

我们以一些技术性评论来结束本小节的 APW 方法。首先,为得到收敛的结果,基函数的个数并不少。实际上,元胞中的每个原子大约需要40个 APW 基函数。对化合物,久期方程(1-104)的阶会因而变得相当大(Mattheiss 等,1968)。其本征值 ε_k 通常可由求久期行列式的根得到。由于这常是由矩阵三角化完成,得到本征值 ε_k 后可将其反代回矩阵得到本征矢 $a_s(\boldsymbol{k})$,这样可从式(1-89)得到对应的波函数 $\psi_k(\boldsymbol{r})$。为使其归一化,需要形如$\langle\chi_{k+K_t}|\chi_{k+K_s}\rangle$的矩阵元。很容易由式(1-90)、(1-91)和(1-94)得到:

$$\begin{aligned}\langle\chi_{k+K_t}|\chi_{k+K_s}\rangle &= \Omega_{UC}\delta_{ts} + 4\pi\sum_{\nu=1}^{n}S_\nu^2 e^{i(\boldsymbol{K}_s-\boldsymbol{K}_t)\cdot\boldsymbol{\tau}_\nu} \\ &\cdot\left\{\sum_l(2l+1)P_l(\cos\theta_{ts})j_l(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t|S_\nu)\right. \\ &\left.\cdot j_l(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s|S_\nu)I_{l\nu}\varepsilon_k) - \frac{j_1(\boldsymbol{K}_t-\boldsymbol{K}_s|S_\nu)}{|\boldsymbol{K}_t-\boldsymbol{K}_s|}\right\}\end{aligned} \tag{1-110}$$

这里的符号定义同前[式(1-105)],其中 $I_{l\nu}(\varepsilon_k)$代表积分:

$$I_{l\nu}(\varepsilon_k) = \frac{1}{S_\nu^2 R_{l\nu}^2(\varepsilon_k,S_\nu)}\int_0^{S_\nu} r^2 R_{l\nu}^2(\varepsilon_k,\boldsymbol{r})\mathrm{d}r \tag{1-111}$$

由于式(1-76),它又可写作:

$$I_{l\nu}(\varepsilon) = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln R_{l\nu}(\varepsilon,r)|_{S_\nu} \tag{1-112}$$

因为式(1-111),式(1-110)中对 l 的求和与在 muffin-tin 球 ν 内发现电子的几率有关。借助于方程(1-112),可识别出对数微商在球边界处有大的负能量微商值的项是最重要的,例如像 Cu 的 d 态(见图1-8)。

最后,如果自洽势在间隙区偏离设想的 muffin-tin 形状,可定义描述这种偏离的势 $\Delta V(\boldsymbol{r})$,并将其加进方程(1-99)的哈密顿量 H_0中,于是得到附加在 V^{APW}[式(1-105)]上的矩阵元。这就是 ΔV 的平面波矩阵元。这样做是正确的,因为 $\Delta V(\boldsymbol{r})$在 muffin-tin 球内是零(或常数)。然而在 muffin-tin 球内对球形对称的偏离则难处理得多,如果要做的话可将 muffin-tin APW 作为无微扰基函数,用微扰论来处理。至今没有多少计算是沿着这些方向完成的(参阅如 Kane,1971)。尽管对大多数金属和金属间化合物,这种所谓的势的形状近似很少是真正严重的,但也有重要的例外,例如考虑剪切畸变的话就会产生问题。在这些情况下就必须放弃 muffin-tin 近似,即作所谓的“全势”计算,在许多现代研究中,是利用在1.2.4节将要讨论的 APW 的线性化版本进行的。

·p. 27·

1.2.3.2 Green 函数

本小节我们转向描述多重散射理论(MST),它是一个不同的,相当精确的求解单粒

子薛定谔方程(1-12)的方法。它有时也被叫做 Green 函数或 KKR 方法。KKR 代表 Korringa(1947),Kohn 和 Rostoker(1954)的名字,是他们最初将该方法引入晶体的电子结构理论。与前面涉及的理论相比,严格讲 MST 找的不是哈密顿量的定态值,而是另一个算符,即整个晶体的传递矩阵 **T** 的定态值。除了应用于晶体,它还成功地用于分子和表面的电子结构,而且它是大多数研究液体,无序体系和多种金属和非金属主体中的杂质的理论基础。在各种应用中,它的内容都相同而且易于表达(Williams,1970;Williams 和 Van Morgan,1974):它是用相应各单个散射体的矩阵 **t**,得到描述整个体系散射的传递矩阵 **T** 的规则。理论的核心结果能以与问题细节无关的形式表达,并对粒子通过体系的所有可能轨迹求和得到。所以若 **G** 描述从任何单个散射事件到另一个散射事件的自由粒子传播,我们可用下式表述多重散射:

$$
\begin{aligned}
\mathrm{T} &= \mathbf{t} + \mathbf{tGt} + \mathbf{tGtGt} + \cdots \\
&= \mathbf{t} + \mathbf{tG}(\mathrm{t} + \mathbf{tGt} + \mathbf{tGtGt} + \cdots) = \mathbf{t} + \mathbf{tGT}
\end{aligned}
\tag{1-113}
$$

或

$$
\mathbf{T} = (1 - \mathbf{tG})^{-1}\mathbf{t} \tag{1-114}
$$

体系的定态(Messiah,1978)由 **T** 的奇异性给出,因而可从关系

$$
\det(\mathbf{t}^{-1} - \mathbf{G}) = 0 \tag{1-115}
$$

得到。这个简单公式的应用需要一个合适的表象,实际工作从表象开始。

首先定义自由粒子的 Green 函数,$G_0(\varepsilon,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$,它一般需要解方程:

$$
(\nabla^2 + \varepsilon)G_0(\varepsilon,\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{1-116}
$$

其中 $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$是 Dirac δ 函数。这个方程的自由粒子驻波解很容易构造为(Messiah,1978):

$$
G_0(\varepsilon,\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = -\frac{1}{4\pi}\frac{\cos(\chi|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{1-117}
$$

其中 $\chi^2=\varepsilon$。

驻波 Green 函数适用于决定定态,为此将薛定谔方程写成积分形式:

$$
\psi_k(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3r' G_0(\varepsilon_k,\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi_k(\boldsymbol{r}') \tag{1-118}
$$

将算符$(-\nabla^2-\varepsilon_k)$作用于该方程,并利用式(1-116),可以直接证明 $\psi_k(\boldsymbol{r})$满足薛定谔方程。

从这里往下,有多种不同途径。如果愿意现在就采用 muffin-tin 近似,那么除了原始 KKR 文献之外,还可查阅 Callaway(1964,1974)或 Segall 和 Ham(1968)以及 Ziman(1971)的专著。实际上,以后在1.2.4节讨论线性化方法和它们与多重散射理论的联系时,会给出一个非常简单的推导。不过,我们将仿效 Williams 和 Van Morgan(1974)的推导,因为尽管这里一样需要 muffin-tin 近似,但作适当的努力,即可将它用于比较普遍的势(Williams 和 Van Morgan,1974;Zener,1987)。实际上后者看起来仍然很难处理,所以我们满足于只作简单讨论。

·p. 28·

为简化记号,我们假设每个元胞中有一个原子,当然在最后我们将给出每个元胞有 n 个原子的结果。然后,如式(1-55),我们将势写成以各晶体元胞为中心的相同而不交迭的 $V_c(\boldsymbol{r})$项之和:

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu} V_c(r - \boldsymbol{R}_\nu) \tag{1-119}$$

上式仍相当普遍。将其代入式(1-118),并将式(1-119)中对应 $R_\nu=0$的一项移至左边,则有

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) - \int_{\Omega_{UC}} d^3 r' G_0(\varepsilon_k, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') V_c(\boldsymbol{r}') \psi_k(\boldsymbol{r}') = \int_{\Omega_{UC}} d^3 r' G(\varepsilon_k, \boldsymbol{k}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') V_C(\boldsymbol{r}') \psi_k(\boldsymbol{r}') \tag{1-120}$$

右边的 Green 函数可由 Green 函数 G_0的傅里叶变换得到,亦即

$$G(\varepsilon_k, \boldsymbol{k}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \sum_{\nu \neq 0} G_0(\varepsilon_k, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{R}_\nu) e^{i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_\nu} \tag{1-121}$$

下一步,我们需要一个仅包含单个元胞势 $V_c(\boldsymbol{r})$的薛定谔方程的解 $\phi(\varepsilon,\boldsymbol{r})$。如果该势具有 muffin-tin 形式,正如 APW 那样,在 muffin-tin 球以内,这个解可由径向薛定谔方程[式(1-92)]得到,亦即,$\phi(\varepsilon,\boldsymbol{r})=i^l R_l(\varepsilon,r) Y_L(\hat{r})$。在 muffin-tin 球半径 S 处,我们将球内解 $R_l(\varepsilon,r)$与适当的散射函数如 Bessel 函数 $j_l(\kappa r)$和 Neumann 函数 $n_l(\kappa r)$匹配:

$$R_l(\varepsilon, S) = C_l[j_l(\kappa S) - \tan\eta_l n_l(\kappa S)] \tag{1-122}$$

和

$$\left.\frac{d}{dr} R_l(\varepsilon, r)\right|_S = C_l\left[\frac{d}{dr} j_l(\kappa r) - \tan\eta_l \frac{d}{dr} n_l(\kappa r)\right]_S \tag{1-123}$$

这里 $\kappa^2=\varepsilon$,$\eta_l=\eta_l(\varepsilon)$是角动量 l 的散射相移(Messiah,1978),它可简单地用对数微商:

$$D_l(\varepsilon) = \left.\frac{d}{dr} \ln R_l(\varepsilon, r)\right|_S \tag{1-124}$$

以及式(1-122)和(1-123)表示成:

$$\tan \eta_l = \left[\left.\frac{d}{dr} j_l(\kappa r)\right|_S - D_l(\varepsilon) j_l(\kappa S)\right] \Big/ \left[\left.\frac{d}{dr} n_l(\kappa r)\right|_S - D_l(\varepsilon) n_l(\kappa S)\right] \tag{1-125}$$

这样包含在对数微商中的原子信息就很好地体现在散射相移 $\eta_l(\varepsilon)$中,我们将看到它与式(1-115)中的矩阵 **t** 有关。

但是,仅包含单个元胞势的薛定谔方程的解可又一次用 Green 函数 G_0在形式上写成一般势的解,那就是

$$\phi(\varepsilon, \boldsymbol{r}) = \sum_L C_L(\varepsilon) J_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r}) + \int d^3 r' G_0(\varepsilon, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') V_c(\boldsymbol{r}') \phi(\varepsilon, \boldsymbol{r}') \tag{1-126}$$

这里函数 $J_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r})$由球 Bessel 函数和球谐函数定义:

$$J_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r}) = i^l j_l(\kappa r) Y_L(\hat{r}) \tag{1-127}$$

•p. 29•

式(1-126)右边第一项显然是齐次方程的解。在散射解的情况下,它必须被加到非齐次方程的解中,即式(1-126)右边第二项。我们将继续使用积分方程(1-126),但设想一个球对称势,则有 $\phi=\phi_L$,我们可将式(1-120)中的 Bloch 函数 $\psi_k(r)$用函数 $\phi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r})$展开,即:

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \sum_L \gamma_L(\boldsymbol{k}) \phi_L(\varepsilon_k, \boldsymbol{r}) \tag{1-128}$$

将该式代入式(1-120)右边,但左边用(1-126)式简化,得到:

$$\sum_L C_l(\varepsilon_k) J_{\varepsilon_k L}(\boldsymbol{r}) \gamma_L(\boldsymbol{k}) = \sum_L \int d^3 r' G(\varepsilon_k, \boldsymbol{k}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') V_c(\boldsymbol{r}') \phi_L(\varepsilon_k, \boldsymbol{r}') \gamma_L(\boldsymbol{k}) \tag{1-129}$$

接着我们将看到,可将 Green 函数 G 写成:

$$G(\varepsilon,\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\sum_{LL'}J_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r})B_{LL'}(\varepsilon,\boldsymbol{k})J^{*}_{\varepsilon L'}(\boldsymbol{r}') \tag{1-130}$$

利用该式，将式(1-129)右边重写并定义：

$$S_{l}(\varepsilon)=\int \mathrm{d}^{3}rJ^{*}_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r})V_{c}(\boldsymbol{r})\phi_{L}(\varepsilon,\boldsymbol{r}) \tag{1-131}$$

代替式(1-129)得到：

$$\sum_{L}C_{l}(\varepsilon_{k})J_{\varepsilon_{k}L}(\boldsymbol{r})\gamma_{L}(\boldsymbol{k})=\sum_{LL'}J_{\varepsilon_{k}L}(\boldsymbol{r})B_{LL'}(\varepsilon_{k},\boldsymbol{k})S_{l'}(\varepsilon_{k})\gamma_{L'}(\boldsymbol{k}) \tag{1-132}$$

这里我们又假设势是球对称的。乘上$Y^{*}_{L}(\hat{r})$，并对立体角积分以除去对L的求和。进一步，我们定义一个更为方便的未知系数的矢量：

$$\alpha_{L}(\boldsymbol{k})=S_{l}(\varepsilon_{k})\gamma_{L}(\boldsymbol{k}) \tag{1-133}$$

以得到式(1-115)所需的表示形式：

$$\sum_{L'}\{B_{LL'}(\varepsilon_{k},\boldsymbol{k})-t_{l}^{-1}\delta_{LL'}\}\alpha_{L'}(\boldsymbol{k})=0 \tag{1-134}$$

式中：

$$t_{l}=t_{l}(\varepsilon)=S_{l}(\varepsilon)/C_{l}(\varepsilon) \tag{1-135}$$

这就是 KKR 方程。对球对称元胞势V_{c}，我们可将t矩阵用散射相移表达，这正是下面要做的，并同时开始推导 Green 函数的重要公式(1-130)。

在基本散射理论里，采用球面波展开自由粒子 Green 函数，即(Messiah，1978)

$$\frac{\cos(\varkappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}=-4\pi\varkappa\sum_{L}N_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r}_{>})J^{*}_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r}_{<}) \tag{1-136}$$

这里同前面一样，$\varkappa^{2}=\varepsilon$，而且正像式(1-127)中的$J_{\varepsilon L}$那样，$N_{\varepsilon L}$用球 Neumann 函数定义，亦即

$$N_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r})=\mathrm{i}^{l}n_{l}(\varkappa r)Y_{L}(\hat{r}) \tag{1-137}$$

矢量$\boldsymbol{r}_{>}$和$\boldsymbol{r}_{<}$分别表示$\boldsymbol{r}$和$\boldsymbol{r}'$中的大者和小者。首先，对正好在V_{c}为有限值的体积外的$\boldsymbol{r}$点，在方程(1-126)中利用关系式(1-136)。对 muffin-tin 近似，这就是$|\boldsymbol{r}|\geqslant S$，式(1-126)可表为

$$\phi_{L}(\varepsilon,\boldsymbol{r})=C_{l}(\varepsilon)J_{(\varepsilon L)}(\boldsymbol{r})-\varkappa\sum_{L'}\left[\int \mathrm{d}^{3}r'J^{*}_{\varepsilon L'}(\boldsymbol{r}')V_{c}(\boldsymbol{r}')\phi_{L}(\varepsilon,\boldsymbol{r}')\right]\cdot N_{\varepsilon L'}(\boldsymbol{r}) \tag{1-138}$$

其中的积分就是式(1-131)定义的$S_{l}(\varepsilon)$，与式(1-122)比较，可得：

$$C_{l}(\varepsilon)/S_{l}(\varepsilon)=\varkappa\cot\eta_{l}(\varepsilon) \tag{1-139}$$

这使得我们能将式(1-134)写成标准的 KKR 形式：

$$\sum_{L'}[B_{LL'}(\varepsilon_{k},\boldsymbol{k})+\varkappa\cot\eta_{l}(\varepsilon_{k})\delta_{LL'}]\alpha_{L'}(\boldsymbol{k})=0 \tag{1-140}$$

·p. 30·

现在剩下的是决定所谓结构常数$B_{LL'}(\varepsilon,\boldsymbol{k})$，这可由式(1-121)开始，并利用式(1-117)和(1-136)。因为根据定义，$|\boldsymbol{R}_{\nu}|>0$越出了$\boldsymbol{r}$和$\boldsymbol{r}'$的范围，立刻可知：

$$G(\varepsilon,\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=-\varkappa\sum_{L}J^{*}_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\sum_{\nu\neq0}N_{\varepsilon L}(\boldsymbol{R}_{\nu})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\nu}} \tag{1-141}$$

我们所需的最后关系是分别用$\boldsymbol{r}$和$\boldsymbol{r}'$表示的$J_{\varepsilon L}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$的表达式。将平面波展开成球面波的操作[式(1-93)]实际上提供了所需的如下关系式(Danos 和 Maximon，1965；Williams 等，1971)：

$$J_{\epsilon L}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = 4\pi\sum_{L'L''} C_{L''L'L} J^{*}_{\epsilon L''}(\boldsymbol{r}) J_{\epsilon L'}(\boldsymbol{r}') \tag{1-142}$$

这里 $C_{L''L'L}$ 是 Gaunt（或 Clebsch-Gordon）系数：

$$C_{L''L'L} = \int \mathrm{d}\hat{r}\, Y^{*}_{L''}(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L}(\hat{r}) \tag{1-143}$$

将式(1-142)代入式(1-141)，并与式(1-130)比较，最后我们得到：

$$B_{LL'}(\epsilon,\boldsymbol{k}) = -\,4\pi\kappa\sum_{l''} C_{LL'l''}\sum_{\nu\neq 0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\nu}} N_{\epsilon L''}(\boldsymbol{R}_{\nu}) \tag{1-144}$$

可以看到该式是由与球谐函数组合在一起的 Neumann 函数的晶格和组成，但不包含除了晶体对称性和晶格常数外的任何晶体势的特征。所以 KKR 方程(1-140)将结构性质与原子组成分离。后者被包含在散射相移 $\eta_l(\epsilon)$ 中，对给定势能，借助式(1-125)，散射相移可由对数微商得到，类似于图1-8所示的 Cu 的数据，对数微商可列表显示。

式(1-144)中出现的晶格求和不太容易估算，因为它收敛很慢。不过，可以利用 Ewald (1921)的技巧使其转为收敛快的求和；为完整起见和以后的应用，我们将结果扩展到元胞内有 n 个原子位于 τ_α，$\alpha=1,\cdots,n$ 的情况(Kohn 和 Rostoker 1954；Ham 和 Segall，1961)：

$$B_{LL'}(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k}) = 4\pi\kappa\sum_{L''} C_{LL'L''} D_{L''}(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k})\cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\tau_\beta-\tau_\alpha)} \tag{1-145}$$

这里：

$$D_L(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k}) = D^{(1)}_L(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k}) + D^{(2)}_L(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k}) + \delta_{L,0}\delta_{\tau_\alpha-\tau_\beta,0}D^{(3)} \tag{1-146}$$

其中：

$$D^{(1)}_L(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k}) = (4\pi/\Omega_{\mathrm{UC}})\kappa^{-1}\exp(\epsilon/q_0)\cdot\sum_s \mathrm{e}^{\boldsymbol{k}_s\cdot(\tau_\alpha-\tau_\beta)} \cdot Y_L(\boldsymbol{K}_s+\boldsymbol{k})|\boldsymbol{K}_s+\boldsymbol{k}|^l\cdot\frac{\exp[-(\boldsymbol{K}_s+\boldsymbol{k})^2/q_0]}{\epsilon-(\boldsymbol{K}_s+\boldsymbol{k})^2} \tag{1-147}$$

$$D^{(2)}_L(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon,\boldsymbol{k}) = \pi^{-1/2}(-2)^{l+1}\mathrm{i}^l\kappa^{-1}\cdot\sum_\nu{}'\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_\nu-\tau_\alpha+\tau_\beta)]Y_L(\boldsymbol{R}_\nu+\tau_\beta-\tau_\alpha) \cdot|\boldsymbol{R}_\nu-\tau_\alpha+\tau_\beta|^l\int_{\sqrt{q_0}}^{\infty} z^{2l}\cdot\exp\Big[-\frac{1}{4}(\tau_\beta-\tau_\alpha+\boldsymbol{R}_\nu)^2z^2+\epsilon/z^2\Big]\mathrm{d}z \tag{1-148}$$

以及

$$D^{(3)} = -\frac{\sqrt{q_0}}{2\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\epsilon/q_0)^n}{n!(2n-1)} \tag{1-149}$$

符号 $\sum_\nu{}'$ 被理解为求和中除去 $\boldsymbol{R}_\nu=\tau_\alpha-\tau_\beta$ 这一项。q_0 是 Ewald 参数，可通过对它的选择，来优化对 $D^{(1)}_L$ 和 $D^{(2)}_L$ 的收敛。对元胞内有 n 个原子情况，相应的 KKR 方程是
·p. 31·

$$\sum_{L'}\sum_{\beta=1}^{n}\{B_{LL'}(\tau_\alpha-\tau_\beta,\epsilon_k,\boldsymbol{k}) + \kappa\cot\eta_{l\beta}(\epsilon_k)\delta_{LL'}\delta_{\alpha\beta}\}\alpha_{L'\beta}(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-150}$$

这里 $\eta_{l\beta}(\epsilon)$ 是标为 β 的原子散射相移，$\alpha=1,\cdots,n$。

考虑久期方程的大小，事先我们并不清楚一定应该有多少角动量项包含进式(1-140)或式(1-150)。但可以期望，对较高的角动量，对数微商很快趋于自由电子值。这实际上源于经验，而且以图1-8的 Cu 为例，可以看到对 $l\geqslant 3$ 确是如此。反过来，这意味着当

$$D_l(\varepsilon) \to \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\ln j_l(\varkappa r)\bigg|_S \tag{1-151}$$

散射相移变为

$$\tan\eta_l \to 0 \tag{1-152}$$

[见式(1-125)],因此,由于式(1-139)和(1-133)

$$a_L(\boldsymbol{k}) \to 0 \tag{1-153}$$

这显然将久期方程的大小限制到一个相当小的值。如对单质过渡金属,l 的最大值可被取为 $l_{max}=3$,亦即,久期方程的阶是16。

KKR 方程[式(1-140)或(1-150)]的本征值必须通过寻根得到,正如 APW 方法中那样[参阅式(1-110)前的段落]。有了以这种方式得到的本征值,就可以从 KKR 方程中得到展开系数 α,因而利用式(1-133)和(1-128),也就得到了 ψ,然后,可以由式(1-88)用波函数得到电荷密度。一些关于构造波函数的细节的技术问题,可参见 Segall 和 Ham (1968)的著作,我们将在1.3节回到自洽这一步。

前面我们提到放松对 KKR 方法中势形状的 muffin-tin 近似是可能的,但并不容易。最简单的体现是产生一个非对角的散射矩阵 $t_{LL'}$,即联系 S,C 和 t 的关系式(1-135)变成一个矩阵方程(Williams 和 Van Morgan,1974),从而 KKR 方程不仅结构常数 B 而且 t 矩阵也不是对角的。不过,正如我们可以从式(1-144)后的详述中所期望的,结构常数自身保持不变。这些推广了的 KKR 方程的收敛性质并不全都清楚,而且至少据我们所知,还没有对真实物理问题的详尽应用。最近形式上的发展可参看如 Goins(1986),Zeller(1987),Badralexe 和 Freeman(1987,1989)。

除了由于放松对势形状的近似所产生的困难,APW 和 KKR 方法可以达到任意的精度,但是他们的计算很慢,因为久期方程是非线性的,寻根很消耗时间。然而确实还有线性方法而且很重要,因此将在下一节处理它们。

1.2.4 原子轨道线性组合(LCAO)和线性方法

约在15年前,Andersen(1975)首次将线性方法引入能带理论,这是一个意义深远的重要一步。它导致了实际复杂体系的大量计算,从而能深入了解它们的物理和化学性质,同时这些方法也卸掉了技术问题上的负担。线性方法还提供了分析和解释数值计算结果所必需的工具,在这方面它要优于前二节所讨论的"经典"方法。当然必须付出代价:稍不精确。作为线性方法的支持者,我们认为这个代价并不太大,这样认为也许并不是偏见。

·p. 32·

1.2.4.1 原子轨道线性组合(LCAO)

在我们详细论述线性方法前,必须回到前面在式(1-49)中引入的普遍展开,并且讨论一般称作原子轨道线性组合(LCAO)的方法。本节特指与能量无关的轨道,它们联系晶体中位于确定位置的某一个原子或离子,但不必是上述原子的本征函数。有了这些轨道 $\chi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu-\boldsymbol{\tau})$,Bloch 函数可以写作:

$$\chi_{jk}(\boldsymbol{r}) = \sum_\nu e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\chi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu-\boldsymbol{\tau}) \tag{1-154}$$

其中的求和遍及 Bravais 格子$\{\boldsymbol{R}_\nu\}$,对非初基晶胞 τ 是基元矢量,j 是表征轨道 χ 的量子数

的组合。式(1-154)定义的 Bloch 函数自然还不是晶体薛定谔方程的本征函数，为得到它，可用展开式：

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_j a_j(\boldsymbol{k})\chi_{j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-155}$$

并且像以前式(1-50)，(1-51)那样作变分以确定系数。这里我们将哈密顿矩阵元记作：

$$\int \chi_{i\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r}) H \chi_{j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r \equiv \langle i|H|j\rangle \tag{1-156}$$

重叠矩阵记作：

$$\int \chi_{i\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r}) \chi_{j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r \equiv \langle i|j\rangle \tag{1-157}$$

这样对每个 i，久期方程变为

$$\sum_j \{\langle i|H|j\rangle - \epsilon\langle i|j\rangle\} a_j = 0 \tag{1-158}$$

这个久期方程最显著的特点就是对能量 ϵ 是线性的，因为轨道 χ(从而矩阵元)与能量无关。注意这里矩阵元对 $\boldsymbol{k}$ 的依赖并不意味对能量的依赖。因此式(1-150)的收敛性质强烈依赖于一组轨道$\{\chi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})\}$的选择。这里存在许多可能。粗略来讲，可分为二类：其一是在原子附近的缀加，这与 APW 或 KKR 方法相似，但缀加是独立于能量的。本节后面将细致地讨论它。另一种是由审慎选择的函数组成而无缀加。当然二种情况的效率很大程度上决定于式(1-158)中出现的多中心积分的计算。我们的意思是：形如$\langle i|j\rangle$的积分包含如下的项：

$$\int \chi_i^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{\tau})\chi_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\mu - \boldsymbol{\tau}')\mathrm{d}^3 r$$

•p. 33•

这样当积分变量 $\boldsymbol{r}$ 在 $\boldsymbol{R}_\lambda+\tau''$附近，但 $\lambda\neq\nu$ 和 $\lambda\neq\mu,\mu\neq\nu$ 时，这个积分叫三中心项。类似可知二中心和单中心积分的含义。这些多中心积分总可以用数值方法得到，但这样效率低而且费时。若存在这样的展开定理，中心在某格点 $\boldsymbol{R}$ 的轨道可以用中心在其他格点 $\boldsymbol{R}'$ 的轨道表示时，积分就会有效很多，也就是说，对 $\boldsymbol{R}\neq\boldsymbol{R}'$和位于 $\boldsymbol{R}$ 处的球内的点 $\boldsymbol{r}$(该球不与位于 $\boldsymbol{R}'$ 并有相同尺寸的球重叠)，我们要找到一个关系：

$$\chi_j(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}') = \sum_i T_{ji}(\boldsymbol{R}', \boldsymbol{R})\chi_i(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) \tag{1-159}$$

并且 T_{ji}是在数学上有定义的系数。例如球 Bessel 函数，Neumann 和 Hankel 函数，以及式(1-142)可很容易地写成式(1-159)的形式，其他拥有展开定理的函数组有 Slater 型轨道($r^\beta e^{-\alpha r}$)和 Gaussian 型轨道($r^\beta e^{-\lambda r^2}$(GTO)。后者曾被 Callaway 广泛应用(参看 Wang 和 Callaway 以及本章后面的例子)，现在也仍然在广泛应用。

Eschrig(1989)最近制订了一个用 Slater 型轨道(STO)的 LCAO 方案，得到了一个相当小的久期方程。这是由于在原子核附近选择了类原子问题的精确变分解的 STO，效果上类似于缀加，但细节上相当不同。由于这个方法相当新，在作公正的判断之前还需要更多的经验。

LCAO 方法也成为对能带结构经验描述的重要工具。在这种情况下，除了与角度有关部分和以前一样是用球谐函数表示外，轨道的详细性质仍可自由选择(参阅 Slater 和 Koster，1954)。式(1-158)中实际出现的矩阵元由于忽略了诸如三中心项和所有非最近邻

的相互作用而被简化。然后它们被作为可调参数处理以描述一些测量或其他计算得到的能带结构特征(Harrison,1980;Papaconstantopoulos,1986)。这些技巧常被称作"经验紧束缚"。

1.2.4.2 波函数ϕ的能量微商$\dot{\phi}$

现在讨论应用缀加概念的线性方法,并从 Andersen(1975)发展的线性缀加平面波方法(LAPW)和线性 muffin-tin 轨道(LMTO)方法开始。根据最近 Andersen(1984)的处理,我们假定在半径 S 的球内势是球对称的,而在间隙区中势具有一个相当普遍的形式,亦即

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu,\tau} V_{c\tau}(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{\tau}|) + V_i(\boldsymbol{r}) \tag{1-160}$$

这里假定 $V_{c\tau}(\boldsymbol{r})$在半径 S_τ 的球外为0,而间隙区的势 $V_1(\boldsymbol{r})$则在球内为0,$\{\boldsymbol{R}_\nu\}$是 Bravais 格子,而$\{\boldsymbol{\tau}\}$是基元。

APW 或 KKR 基函数的能量依赖性,显然源于薛定谔方程(1-92)(对 APW)或(1-126)(对多重散射理论)的解是能量 ε 的函数。有不同的可能来回避对能量的依赖。Andersen 是这样做的,他将单球薛定谔方程的解用一个任意初设能量 $\varepsilon=E_\nu$ 并满足:

$$(-\nabla^2 + V_c - E_\nu)\phi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{1-161}$$

的 ϕ,以及它的能量微商$\dot{\phi}(\boldsymbol{r})$来展开,其中:

$$\dot{\phi}(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial}{\partial\varepsilon}\phi(\varepsilon,\boldsymbol{r})\bigg|_{\varepsilon} = E_\nu \tag{1-162}$$

·p. 34·

作这种选择来展开依赖于能量的函数的动机,表面上可说是源于 Taylor 级数,但以后在 ASW 一节将给出物理上更令人信服的理由。

只需几个事实和定义就能弄清 Andersen 的方法。首先,从 $\phi(\varepsilon,\boldsymbol{r})$的薛定谔方程可以得到关于$\dot{\phi}$的方程:

$$(-\nabla^2 + V_c - E_\nu)\dot{\phi}(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) \tag{1-163}$$

如果波函数 ϕ 在球内是归一的,即:

$$\langle\phi|\phi\rangle = 1 \tag{1-164}$$

正确定义括号⟨ ⟩,立刻可得:

$$\langle\phi|\dot{\phi}\rangle = 0 \tag{1-165}$$

从而 ϕ 和 $\dot{\phi}$正交。接着我们定义 $\phi(\varepsilon,\boldsymbol{r})$的径向函数为 $\phi(\varepsilon,r)$。注意我们在这里仅在变量记号上区别这二个函数。这与我们前几节中的记法不同[如式(1-92)],是为了尽量接近 Andersen的记法。这样就可得到对数微商:

$$D(\varepsilon) = \left[S\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\phi(\varepsilon,r)/\phi(\varepsilon,r)\right]_{r=S} \tag{1-166}$$

现在可以展开任何具有对数微商 D 的函数(记作$\Phi(D,r)$),将其用式(1-161)和(1-162)定义的 ϕ 和 $\dot{\phi}$表达:

$$\Phi(D,r) = \phi(r) + \omega\dot{\phi}(r) \tag{1-167}$$

ϕ 和 $\dot{\phi}$的对数微商分别记作 $D\{\phi\}$和 $D\{\dot{\phi}\}$,简单计算后可得:

$$\omega = \omega(D) = -\frac{\phi(S)D - D\{\phi\}}{\dot{\phi}(S)D - D\{\dot{\phi}\}} \tag{1-168}$$

其中四个参数,即 $\phi(S)$,$\dot{\phi}(S)$,$D\{\phi\}$和 $D\{\dot{\phi}\}$不是独立的。将式(1-163)代入归一式(1-164),并利用(1-161)和 Green 等式,可推得:

$$1 = S\phi(S)\dot{\phi}(S)[D\{\phi\} - D\{\dot{\phi}\}] \tag{1-169}$$

利用这个关系和式(1-167)中 ω 的等式(1-168),可得$\Phi(D,r)$在球上的值有如下关系:

$$\Phi(D,S) = [S\dot{\phi}(S)(D - D\{\dot{\phi}\}]^{-1} \tag{1-170}$$

有了这些关系式,最后能得到一个有用的参量化的对数微商函数 $D(\varepsilon)$,即利用上面(1-167)式由 ϕ 和 $\dot{\phi}$展开的 $\Phi(D,r)$,对 $\varepsilon(D)$,或它的逆 $D(\varepsilon)$ 作变分估算(Andersen,1984)。直接计算给出:

$$\varepsilon(D) = \langle\Phi(D)| -\nabla^2 + V_c|\Phi(D)\rangle/\langle\Phi(D)|\Phi(D)\rangle = E_\nu + \omega(D)/(1 + \omega^2(D)\langle\dot{\phi}^2\rangle) \tag{1-171}$$

或不太精确的能量:

$$\tilde{\varepsilon}(D) = E_\nu + \omega(D) \tag{1-172}$$

这里

$$\langle\dot{\phi}^2\rangle = \langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle \tag{1-173}$$

Andersen(1975)推出它为

$$\langle\dot{\phi}^2\rangle = -\frac{1}{3}\phi(S)/\phi(S) \tag{1-174}$$

这些关系来源于我们发现每对 $\phi(r)$求导一次,其值减小一个量级。图1-10用 Y 原子的 d 函数说明了这种情况(摘自 Andersen,1975)。

•p. 35•

图1-10　Andersen(1975)给出的 Y 原子的径向函数 P 及其能量微商 P,P

公式(1-172)给出参量化的明显例子,清楚地显示了这些近似的质量。它可再由自由电子和 $l=0$的简单情况中得到,这时

$$\phi(\varepsilon,r) = \alpha\frac{\sin(\sqrt{\varepsilon}\,r)}{\sqrt{\varepsilon}\,r} \tag{1-175}$$

其中 α 由对半径为 S 的球归一化[式(1-164)]得到,而

$$D(\varepsilon) = [x\cot x - 1]_{x=S\sqrt{\varepsilon}} \tag{1-176}$$

图1-11中我们将严格的对数微商[式(1-176)]与在大能量范围内,在满足 $D(E_\nu)=-1$的能量 E_ν 处,式(1-171)和(1-172)估算的近似值作比较。

经过这些准备,我们现在可以用球内的函数 ϕ 和 $\dot{\phi}$,定义整个晶体的与能量无关的轨道 $\chi_{jk}(\boldsymbol{r})$[式(1-154)],原则上根据 Andersen(1984)的方法,我们写出:

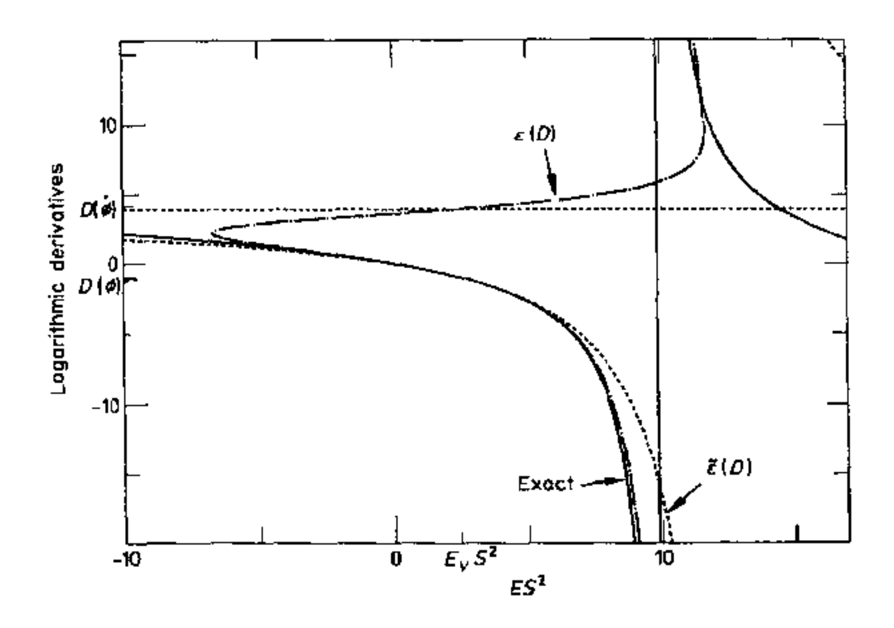


图1-11 严格的对数微商 $D(E)$和用 $l=0$的自由电子的参量化 $\varepsilon(D)$和 $\tilde{\varepsilon}(D)$估算的结果(Andersen,1975)

$$\chi_{jk}(\boldsymbol{r}) = \chi^e_{jk}(\boldsymbol{r}) + \sum_{L,\tau}\{\phi_{L\tau}(\boldsymbol{r}_\tau)\Pi_{L\tau j}(\boldsymbol{k}) + \dot{\phi}_{L\tau}(\boldsymbol{r}_\tau)\Omega_{L\tau j}(\boldsymbol{k})\} \tag{1-177}$$

其中 $\chi^e_{jk}(\boldsymbol{r})$是所谓的包络函数,它仅在球外不为0。对 ϕ 和 $\dot{\phi}$,我们已经加上角动量指标 L 和位置指标 τ:

$$\phi_{L\tau}(\boldsymbol{r}_\tau) = \phi_{l\tau}(r_\tau)Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}_\tau) \tag{1-178}$$

其中 $\boldsymbol{r}_\tau=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}$。假定 ϕ 和 $\dot{\phi}$ 在它们各自的球外是0,矩阵 Π 和 Ω 具有 Bloch 对称性,即

$$\Pi_{L\tau+R_{\nu j}}(\boldsymbol{k}) = \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\Pi_{L\tau j}(\boldsymbol{k}) \tag{1-179}$$

·p. 36·

对 Ω 也同样,要求 $\chi_{ik}(\boldsymbol{r})$处处连续并可微可算出这些矩阵。一旦指定了包络函数,就可能确定它们。所以步骤很普遍,我们将对 LAPW 和 LMTO 明确地构筑 $\chi_{jk}(\boldsymbol{r})$。显然,其他方案也是可能的,例如选择 Slater 轨道作包络函数提供了处理多中心积分的形式,并导致由 Davenport(1984)(Fernando 等,1989a,b)发展的一种线性方法。

在确定包络函数前,我们可将久期方程用 Π 和 Ω 表达,利用式(1-156)和(1-157)提供的积分定义(这里我们指对元胞的积分),很容易通过 ϕ 和 $\dot{\phi}$的薛定谔方程(1-162)、(1-163)和正交关系式(1-165)导出以下结果:

$$\langle i|H - E_\nu|j\rangle = \langle i|H - E_\nu|j\rangle^e + \sum_{L,\tau}\Pi^+_{L\tau i}(\boldsymbol{k})\Omega_{L\tau j}(\boldsymbol{k}) \tag{1-180}$$

和

$$\langle i|j\rangle = \langle i|j\rangle^e + \sum_{L,\tau}\Pi^+_{L\tau i}(\boldsymbol{k})\Pi_{L\tau j}(\boldsymbol{k}) + \sum_{L,\tau}\Omega^+_{L\tau i}(\boldsymbol{k})\langle\dot{\phi}^2_{L\tau}\rangle\Omega_{L\tau j}(\boldsymbol{k}) \tag{1-181}$$

其中记号$\langle\cdots\rangle^e$ 表示在间隙区内对包含包络函数的被积函数积分,久期方程组现在变为

$$\sum_j\{\langle i|H|j\rangle - \varepsilon\langle i|j\rangle\}a_j(\boldsymbol{k}) = \sum_j\{\langle i|H - E_\nu|j\rangle^e$$

$$+ \sum_{L,\tau}\Pi^+_{L\tau i}(\boldsymbol{k})\Omega_{L\tau j}(\boldsymbol{k}) - \varepsilon'\langle i|j\rangle\}a_j(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-182}$$

其中 ε' 是从 E_ν 算起的能量（一般来说，它依赖于角动量）。

1.2.4.3 线性缀加平面波方法（LAPW）

选择平面波作包络函数，就得到了 LAPW 方法。量子指标 j 变成倒格矢 $\boldsymbol{K}_i$，而 Bloch 对称化式（1-154）则不是必需的。我们写出 $\boldsymbol{r}$ 在球外的形式：

$$\chi_{\boldsymbol{K}_j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-183}$$

并同1.2.3节一样，在 τ 附近用角动量展开，将该平面波缀加到球内：

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{\tau}} 4\pi \sum_L \mathrm{i}^l j_l(Kr) Y_L^*(\hat{\boldsymbol{K}}) Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-184}$$

在 τ 球内，我们用式（1-167）给出的 $\boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau K}, r)$ 缀加，这里：

$$D_{l\tau K} = [x j_l'(x)/j_l(x)]_{x=KS_\tau} \tag{1-185}$$

亦即

$$\boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau K}, r) = \phi_{l\tau}(r) + \omega_{l\tau K}\dot{\phi}_{l\tau}(r) \tag{1-186}$$

并且将式（1-184）中的 $j_l(Kr)$ 替换成：

$$j_l(Kr) \rightarrow j_l(KS_\tau)\, \boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau K}, r) / \boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau, K}) \tag{1-187}$$

这里我们缩写：

$$\boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau K}) = \boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau K}, S_\tau) \tag{1-188}$$

它由（1-170）式给出。

这样立刻可以得到 Π 和 Ω：

$$\Pi_{L\tau, \boldsymbol{K}_s}(\boldsymbol{k}) = 4\pi \mathrm{i}^l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{G}_s\cdot\boldsymbol{\tau}} j_l(G_s S_\tau) Y_L(\hat{\boldsymbol{G}}_s) / \boldsymbol{\Phi}_{l\tau}(D_{l\tau G_s}) \tag{1-189}$$

$$\Omega_{L\tau K_s}(\boldsymbol{k}) = \Pi_{L\tau \boldsymbol{K}_s}(\boldsymbol{k}) \cdot \omega_{l\tau} G_s \tag{1-190}$$

其中

$$\boldsymbol{G}_s = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_i \tag{1-191}$$

•p. 37•

现在不难将久期方程写成一个极普遍的形式，有兴趣的读者不妨将这作为练习。当然我们这里为书写简单起见作了专门处理，并假定一个单质固体，即 $\tau = 0$（我们将去掉这个记号）。进一步，我们对势采用 muffin-tin 近似。久期方程（1-182）中包含包络函数的积分由 APW 一节中的式（1-102），（1-103）给出，而对式（1-182）中其余各项，我们用式（1-190），于是写出：

$$\sum_L \Pi_{L\boldsymbol{K}_s}^{\dagger} \Omega_{L\boldsymbol{K}_t} - \varepsilon' \sum_L \Pi_{L\boldsymbol{K}_s}^{\dagger} \Pi_{L\boldsymbol{K}_t} - \varepsilon' \sum_L \Omega_{L\boldsymbol{K}_s}^{\dagger} \langle \dot{\phi}_L^2 \rangle \Omega_{L\boldsymbol{K}_t} = \sum_L \Pi_{L\boldsymbol{K}_s}^{\dagger} (\omega_{lG_s} - \varepsilon' \beta_{lG_s G_t}) \Pi_{L\boldsymbol{K}_t} \tag{1-192}$$

这里

$$\beta_{lG_s G_t} = 1 + \langle \dot{\phi}_l^2 \rangle \omega_{lG_s} \omega_{lG_t} \tag{1-193}$$

接着，我们可利用等式：

$$\frac{1}{\boldsymbol{\Phi}_l(D_{lK_s})} \frac{1}{\boldsymbol{\Phi}_l(D_{lK_t})} = S \frac{D_{lK_s} - D_{lK_t}}{\omega_{lK_t} - \omega_{lK_s}} \tag{1-194}$$

它可由（1-168）～（1-170）各式直接证明。若定义：

$$W_{st}^{l} = \frac{1}{\Omega_{UC}} \frac{\omega_{lK_t} - \omega_{lK_s}}{G_t^2 - G_s^2} \sum_m \Pi_{LK_t} \Pi_{LK_t} \tag{1-195}$$

将Π的表达式(1-189)代入，则得：

$$W_{st}^{l} = \frac{4\pi S}{\Omega_{UC}}(2l+1)P_l(\cos\theta_{st})j_l(G_sS)j_l(G_tS) \cdot (D_{lK_s} - D_{lK_t})/(G_t^2 - G_s^2) \tag{1-196}$$

[注意 $L=(l,m)$]。利用 APW 一节中的各式，可得：

$$\sum_l W_{st}^{l} = \frac{4\pi S^3}{\Omega_{UC}} \frac{j_1(|\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t|S)}{|\boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_t|S} \tag{1-197}$$

再定义二个简化符号

$$\Gamma_{st}^{l} = -(G_t^2 - E_\nu) + \frac{G_t^2 - G_s^2}{\omega_{lK_t} - \omega_{lK_s}} \cdot \omega_{lK_t} \tag{1-198}$$

和

$$\Delta_{st}^{l} = \beta_{lG_sG_t} \frac{G_t^2 - G_s^2}{\omega_{lK_t} - \omega_{lK_s}} - 1 \tag{1-199}$$

最后得到：

$$\langle s|H|t\rangle - \epsilon\langle s|t\rangle = \Omega_{UC}\{[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t)^2 - \epsilon]\delta_{st} + \sum_l W_{st}^{l}(\Gamma_{st}^{l} - \epsilon'\Delta_{st}^{l})\} \tag{1-200}$$

这就是 LAPW 的久期方程[也可参阅 Andersen(1975)和(1984)]。

LAPW 主要的优点是它的高精度及处理一般势相对容易。Andersen(1984)给过一个简单的描述，但很遗憾我们这里没有篇幅重述。另一种类似的 LAPW 技术是由 Krakauer 等(1979)设计的。

1.2.4.4 Muffin-Tin 轨道线性组合方法(LMTO)

我们下面转向"muffin-tin 轨道线性组合"方法(LMTO)。它是令包络函数满足拉普拉斯方程：

$$\nabla^2 \chi_L^{\epsilon}(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{1-201}$$

得到的(Andersen,1975,1984)。对球形，有二种已知的解，一种在无穷远是规则的，为

$$\chi_{L-}^{\epsilon}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-202}$$

·p. 38·

另一种在原点是规则的，为

$$\chi_{L+}^{\epsilon}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{r}{S}\right)^{l} Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-203}$$

这里 S 是任意大于零的值。展开定理[式(1-159)]在多中心积分中讨论过，是众所周知的静态多极矩势的级数：

$$\left|\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|}{S}\right|^{-l-1} Y_L(\widehat{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}}) = -\sum_{L'}\left(\frac{r}{S}\right)^{l'} Y_{L'}(\hat{\boldsymbol{r}}) \frac{1}{2(2l'+1)} \varphi_{L'L}(\boldsymbol{R}) \tag{1-204}$$

它联系二类解 χ_{L-}^{ϵ} 和 χ_{L+}^{ϵ}。φ 为

$$\varphi_{L'L}(\boldsymbol{R}) = (4\pi)^{1/2} g_{L'L}\left(\frac{S}{R}\right)^{l'+l+1} Y_{l'+l,m'-m}^{*}(\hat{\boldsymbol{R}}) \tag{1-205}$$

其中 $L=(l,m)$，$L'=(l',m')$，及

$$g_{L'L} = (-1)^{l+m+1} \cdot 2[(2l'+1)(2l+1)(l'+l-m'+m)!(l'+l+m'-m)!]^{1/2}$$
$$\cdot [(2l'+2l+1)(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!]^{-1/2} \tag{1-206}$$

(见 Andersen,1984)。为简便我们再次限于每个元胞一个原子的情况,与能量无关的轨道就同式(1-177)那样写作:

$$\chi_{Lk}(\boldsymbol{r}) = \chi_{L-}(\boldsymbol{r}) + \sum_{L'}[\phi_{L'}(\boldsymbol{r})\Pi_{L'L}(\boldsymbol{k}) + \dot{\phi}_{L'}(\boldsymbol{r})\Omega_{L'L}(\boldsymbol{k})] \tag{1-207}$$

我们这样确定 Π 和 Ω:在 $r=S$ 处,χ_{L-}的对数微商是 $D=-l-1$,这样我们在 S 处将函数 χ_{L-}与函数$\Phi_l(D=-l-1,r)/\Phi_l(-)$接起来,这里简记:

$$\Phi_l(-) = \Phi_l(D=-l-1,S) \tag{1-208}$$

换句话说,对 $r<S$,我们作代换:

$$\left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} \to \Phi_l(-l-1,r)/\Phi_l(-) \tag{1-209}$$

并用合适的 E_ν 将Φ用ϕ和$\dot{\phi}$像式(1-167)给出那样展开。球半径 S 稍后确定。如果我们将式(1-209)的轨道放进中心在原点的球内,平移对称性要求同样的轨道也放在其他点上,这样才满足 Bloch 定理。由于以 $R\neq0$为中心的轨道的"尾巴"在中心球内可由展开式(1-204)得到,所有轨道的尾巴按正确的 Bloch 对称性叠加,有

$$-\sum_{L'}(r/S)^{l'}Y_{L'}(\hat{r})\frac{1}{2(2l'+1)}\varphi^k_{L'L}$$

这里定义:

$$\varphi^k_{L'L} = \sum_{\nu\neq0}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\varphi_{L'L}(\boldsymbol{R}_\nu) \tag{1-210}$$

Φ 和 Ω 现在可由匹配"头"[式(1-209)]和上面的尾得到。出现在尾中的函数 χ_{L+}的对数微商显然为 $D=l$,我们简记:

$$\Phi_l(D=l,S) = \Phi_l(+) \tag{1-211}$$

然后对 $r<S$,所求的轨道可写作:

$$\chi_{Lk}(\boldsymbol{r}) = \Phi_l(-l-1,\boldsymbol{r})/\Phi_l(-) - \sum_{L'}\Phi_{L'}(l',\boldsymbol{r})/\Phi_l(+)\frac{1}{2(2l'+1)}\varphi^k_{L'L} \tag{1-212}$$

利用Φ与ϕ和$\dot{\phi}$的关系式(1-167),并且将式(1-207)与(1-212)作比较,可得到 Π 和 Ω。若定义:

$$\omega_{l-} = \omega_l(-l-1)$$
$$\omega_{l+} = \omega_l(l) \tag{1-213}$$

·p. 39·

$$\Delta_l = \omega_{l+} - \omega_{l-} \tag{1-214}$$

$$\tilde{\Phi}_l = \Phi_l(-)\sqrt{\frac{S}{2}} \tag{1-215}$$

并利用很容易由式(1-168)和(1-170)导出的等式:

$$\omega_{l-} - \omega_{l+} = S(2l+1)\,\Phi_l(+)\,\Phi_l(-) \tag{1-216}$$

结果将非常紧凑。可发现

$$\Pi_{L''L}(\boldsymbol{k}) = \tilde{\Phi}_l^{-1}\delta_{LL''} + (\tilde{\Phi}_{l''}/\Delta_{l''})\varphi^k_{L''L} \tag{1-217}$$

和

$$\Omega_{L''L}(\boldsymbol{k}) = \omega_{l''} - \tilde{\Phi}_{l''}^{-1}\delta_{LL''} + (\tilde{\Phi}_{l''}\omega_{l''} + /\Delta_{l''})\varphi^{k}_{L''L} \tag{1-218}$$

Π 和 Ω 定义了一个所谓线性 muffin-tin 轨道(LMTO),除了符号上的微小差异,它们与 Skriver(1984)的表达式相同。当然,它们还未被完全确定,因为还没有定义如何将空间划分为球形区和间隙区,特别是球半径 S。下面我们就来做。

在密堆积固体中,每个原子有8至12个最近邻。假设势为 muffin-tin(MT)形式是一个很好的近似。一个更方便而且有时更准确的近似是扩大 MT 球并忽略少许的交叠以消除间隙区,这种近似下的 MT 球于是就变成 Wigner-Seitz 原子球(S 是 Wigner-Seitz 半径),应该认为它完全地填满整个空间(Wigner 和 Seitz,1955)。这被称作原子球近似(ASA)。例如对 b.c.c. 晶体,半径 S 与晶格带数 a 的关系为

$$\frac{4\pi}{3}S^3 = \frac{1}{2}a^3 \tag{1-219}$$

对(f.c.c. 晶体,为$1/4a^3$)。

在开放结构中,间隙区的位置常具有非常高的对称性,以至于原子势和排斥的间隙势都可被近似成球对称,而且原子球和间隙球共同形成密堆积。我们现在利用 ASA 并进而去除有关间隙区的项和势的非 MT 部分,而只保留体现在 Π 和 Ω 中的边界条件。式(1-182)和式(1-181)给出的久期矩阵只涉及 Π 和 Ω 的乘积,利用式(1-217)和(1-128),可得:

$$\begin{aligned}\langle L|H|L'\rangle - \varepsilon\langle L|L'\rangle = {} & \{[\omega_- + E_\nu(1 + \omega_-^2\langle\dot{\phi}^2\rangle)]/\tilde{\Phi}^2\}_l\delta_{LL'} \\ & + \{\{[\omega_+ + E_\nu(1 + \omega_-\omega_+\langle\dot{\phi}^2\rangle)]/\Delta\}_l + \{\cdots\}_{l'}\}\varphi^k_{LL'} \\ & + \sum_{L''}\varphi^k_{LL''}\{\tilde{\Phi}^2[\omega_+ E_\nu(1 + \omega_+^2\langle\dot{\phi}^2\rangle)]/\Delta^2\}_{l''}\varphi^k_{L''L'} - \varepsilon\{[1 + \omega_-^2\langle\dot{\phi}^2\rangle]/\tilde{\Phi}^2\}_l\delta_{LL} \\ & + \{\{[1 + \omega_+\omega_-\langle\dot{\phi}^2\rangle]/\Delta\}_l + \{\cdots\}_{l'}\}\varphi^k_{LL'} + \sum_{L''}\varphi^k_{LL''}[\tilde{\Phi}^2(1 + \omega_+^2\langle\dot{\phi}^2\rangle)/\Delta^2]_{l''}\varphi^k_{L''L'}\end{aligned} \tag{1-220}$$

这里没有 φ 因子的项是单中心项,有一个 φ 因子的项是二中心项,而那些有二个 φ 因子的项是三中心项。

尽管引入原子球近似带来的误差在许多应用中是不重要的,但的确存在需要高精度能带的情况。这时就应该包括某些形式的非 MT 微扰。Skriver(1984)给出了原子球与原子多面体的差异的一级近似和对忽略了的高阶分波作修正的表达式。这些加入 LMTO 矩阵[式(1-220)]的项叫做"综合修正项",我们这里不讲述它们。但以后在与缀加球面波方法(ASW)的联系时,会涉及这个问题的一些细节。

1.2.4.5 Korringa-Kohn-Rostoker 原子球近似(KKR-ASA)

从上面公式看,LMTO 久期矩阵不是特别简明。当然,存在另一种漂亮的手段来清楚地表示 LMTO 方法。它源于 Andersen(1973,1975),是从构筑 ASA 的与能量相关的轨道 $\chi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r})$ 开始的。拉普拉斯方程的解再次用于确定边界条件。特别容易建立这样的轨道:

$$\chi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \phi_l(\varepsilon,S)\begin{cases}\dfrac{\phi_l(\varepsilon,r)}{\phi_l(\varepsilon,S)}Y_L(\hat{r}) - \dfrac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{2l+1}\left(\dfrac{r}{S}\right)^l Y_l(\hat{r}), & r \leqslant S \\ \dfrac{l - D_l(\varepsilon)}{2l+1}\left(\dfrac{r}{S}\right)^{-l-1}Y_L(\hat{r}), & r \geqslant S\end{cases} \tag{1-221}$$

它处处连续且可微。这里 $\phi_l(\varepsilon,r)$ 是在原子球内径向薛定谔方程的能量为 ε 的解。$D_l(\varepsilon)$ 是其在 $r=S$ 的对数微商[式(1-166)]，和以前一样，Bloch 函数可由将这样的轨道以大家熟悉的方式放在各格点上得到：

$$\chi_{Lk}(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\chi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu) \tag{1-222}$$

由于展开定理[式(1-204)]，该 Bloch 函数在位于原点的球中的尾可用 $\phi^k_{LL'}$[式(1-210)]表示，对 $r\leqslant S$，从式(1-221)和(1-222)可以得到：

$$\chi_{Lk}(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \phi_l(\varepsilon,r)Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) - \phi_l(\varepsilon,S)\frac{D_l(\varepsilon)+l+1}{2l+1}\left(\frac{r}{S}\right)^l Y_L(\hat{\boldsymbol{r}})$$

$$- \phi_l(\varepsilon,S)\frac{l-D_l(\varepsilon)}{2l+1}\cdot\sum_{\nu}\left(\frac{r}{S}\right)^{l'}\frac{1}{2(2l'+1)}\cdot Y_{L'}(\hat{\boldsymbol{r}})\phi^k_{L'L} \tag{1-223}$$

为将该方程写得更紧凑些，定义：

$$P_l(\varepsilon) = 2(2l+1)[D_l(\varepsilon)+l+1]/(D_l(\varepsilon)-l) \tag{1-224}$$

和

$$M_l(\varepsilon) = \phi_l(\varepsilon,S)(D_l(\varepsilon)-l)/(2l+1) \tag{1-225}$$

则有

$$\chi_{Lk}(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \phi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r}) + \sum_{L'}\left(\frac{r}{S}\right)^{l'}\frac{1}{2(2l'+1)}Y_{L'}(\hat{\boldsymbol{r}})\cdot\{\phi^k_{L'L} - P_l(\varepsilon)\delta_{L'L}\}M_l(\varepsilon) \tag{1-226}$$

现要求这些函数的线性组合[如式(1-155)]是晶体薛定谔方程的解。由于在原子球内式(1-226)的右边第一项已经是一个解了，那么要函数：

$$\psi_k(\varepsilon,\boldsymbol{k}) = \sum_L a_L(\boldsymbol{k})\phi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r}) \tag{1-227}$$

为所求的结果，只需右边第二项对应的线性组合为零：

$$\sum_{L'}\{\phi^k_{LL'} - P_l(\varepsilon)\delta_{LL'}\}M_{l'}(\varepsilon)a_{L'}(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{1-228}$$

·p. 41·

要这个线性齐次方程组在 $\varepsilon=\varepsilon_k$ 有非零解本征矢 $a_L(\boldsymbol{k})$，这时系数矩阵的行列式应为零：

$$\det[\phi^k_{LL'} - P_l(\varepsilon)\delta_{LL'}] = 0 \tag{1-229}$$

体现在式(1-228)里的条件由于明显的原因被称作“尾抵消”，与式(1-140)比较，可看出它是一个 KKR 型方程。Andersen 称式(1-228)，(1-229)为 KKR-ASA 方程。然而与对应的 KKR 结构常数 $B_{LL'}(\varepsilon,\boldsymbol{k})$ 相对照，矩阵 $\phi^k_{LL'}$，不依赖于能量，对能量全部的依赖包含在被称作势函数的 $P_l(\varepsilon)$ 项上，因为它包含对数微商从而表征了势。这样 KKR-ASA 方程就建立了势与能带问题中依赖结构的部分之间的联系，同时也给出了 ε 与 $\boldsymbol{k}$ 的联系(即能带结构)。这种近似下，我们处理一个边界值问题，其中晶格通过结构常数 $\phi^k_{LL'}$，对原子的 Wigner-Seitz 球内的解 $P_l(\varepsilon)$ 施加了一个依赖 $\boldsymbol{k}$ 的非球对称的边界条件(Skriver，1984)。

为更深刻地理解能带结构问题，我们注意到，势函数 $P_l(\varepsilon)$ 并不依赖于磁量子数 m。因此，可将结构矩阵：

$$\phi^k_{LL'} \equiv \phi^k_{lm,l'm'} \tag{1-230}$$

从给定表象变换到另一个表象，其中每一个 l 的块是对角化的，并把它的 $2l+1$ 个对角元记作 ϕ^k_{li}，$i=1,\cdots,2l+1$。这个幺正变换独立于势和原子体积，并保持 KKR-ASA 方程形式

不变。因此若忽略杂化，即若将$l\neq l'$的矩阵元$\phi^{k}_{LL'}$设为0，很容易发现$\epsilon_{nli}(\boldsymbol{k})$是

$$P_l(\epsilon)=\phi^{k}_{LL'} \tag{1-231}$$

的第n个解。对每个l，方程右边是$2l+1$个$\boldsymbol{k}$的函数，称作"正则带"。为说明起见，我们在图1-12中沿 f.c.c.，b.c.c. 和 h.c.p. BZ 中的高对称线绘出$l=2$的 d 态图。我们看见在 f.c.c. 和 b.c.c. 晶格中，BZ的中心Γ有二个能级，低的一个是三重简并，高的一个是二重简并。前一能级（正如 Cu 的情况，图1-9）由在立方环境下相互等价的xy，yz和xz轨道构成，称作T_{2g}（或$\Gamma_{25'}$）轨道。后一个能级由称作E_g（或Γ_{12}）的轨道x^2-y^2，$3z^2-r^2$构成，它们在沿立方轴方向与T_{2g}轨道不等价。进入 BZ 区内，部分简并度消除，因为由于平移相因子$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$，在$k=0$时等价的本征函数当$k\neq 0$时变得不等价。对 h.c.p. 格子[图1-12(c)]情形稍微复杂些，因为每个元胞有二原子，这样就有二倍的能带，我们看到Γ点有六个能级，二个低的为非简并，而其他则为二重简并。

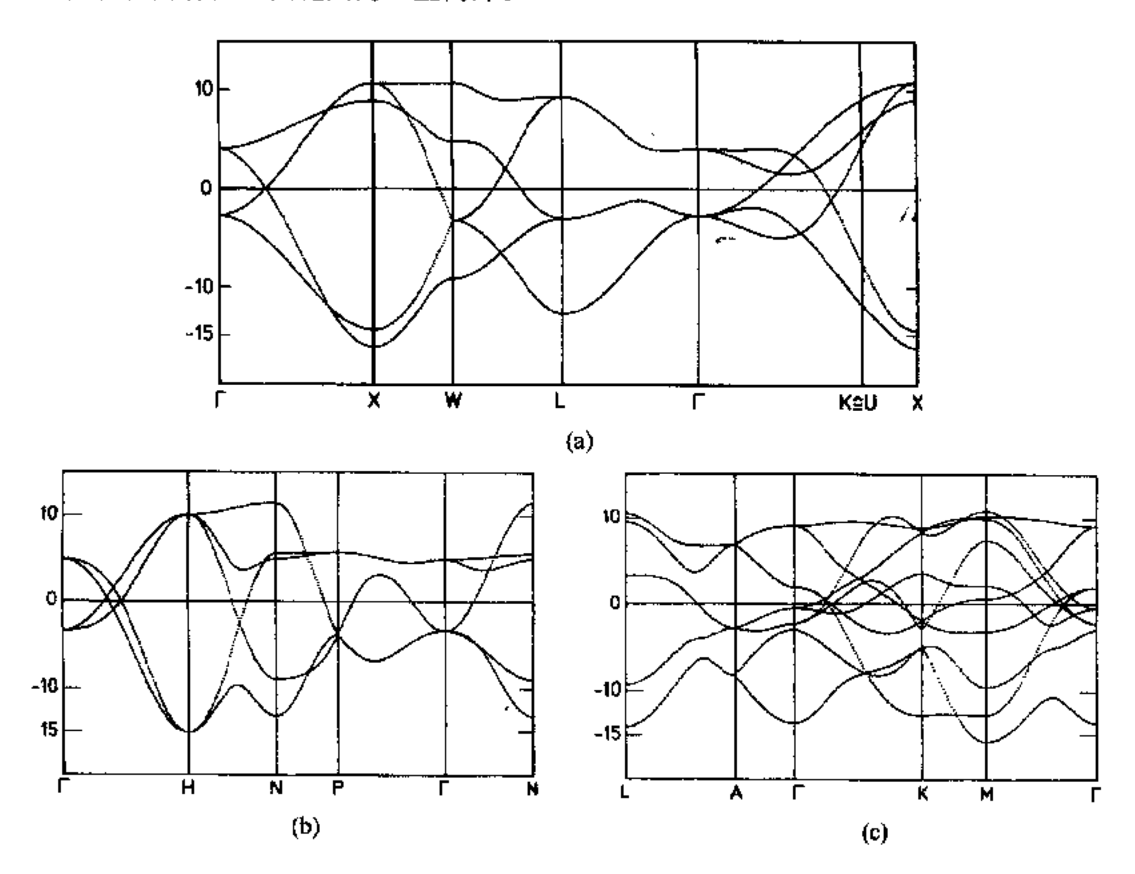


图1-12 几种晶格的正则的 d 带(a)，f.c.c. (b)，b.c.c. (c)，h.c.p.

式(1-231)表示正则能带一一对应地映象到由势函数的第n支确定的能量标度上。图1-13是锇的这样一个非杂化能带结构(Jepsen 等，1975)。在图中很容易识别出 d 带来，它们与图1-12(c)所示相同，几乎没有变形。图1-14中可看出杂化的作用，该图绘出了在自洽势（在1.3节中将详细讨论）下用数值法解方程(1-220)得到的锇的完整能带结构。

·p.42·

结束本节前，讨论一下势函数的线性化。这使我们能得到特征势参数，并建立 LMTO 与 KKR-ASA 公式间的数学联系。

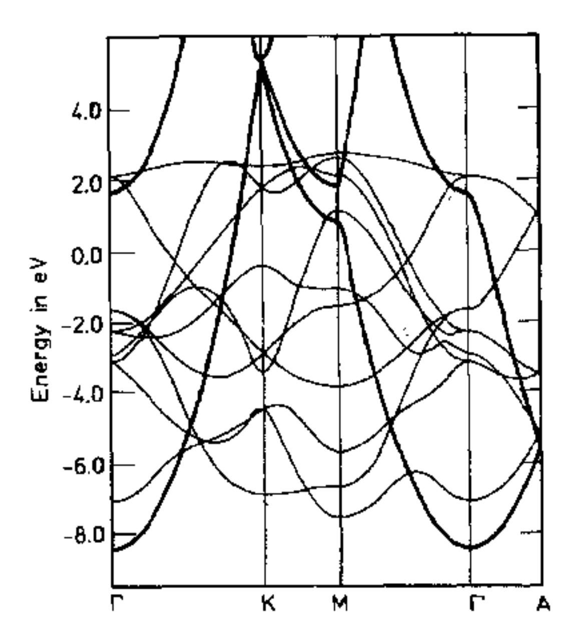


图1-13 Jepsen 等(1975)给出的 Os 的无 sp-d 杂化和综合修正项的非相对论能带结构，粗线表示 sp 带

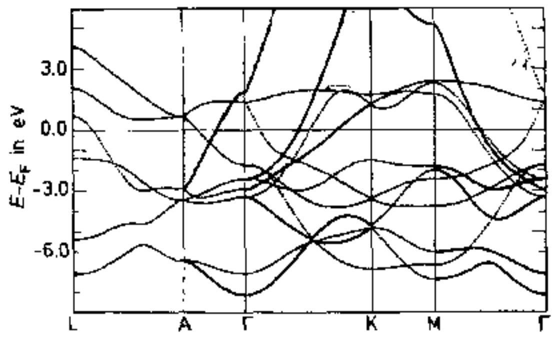


图1-14 ASW 给出的 Os 的包含所有杂化和综合修正项的非相对论能带结构，粗线表示主要为 sp 特征的能带

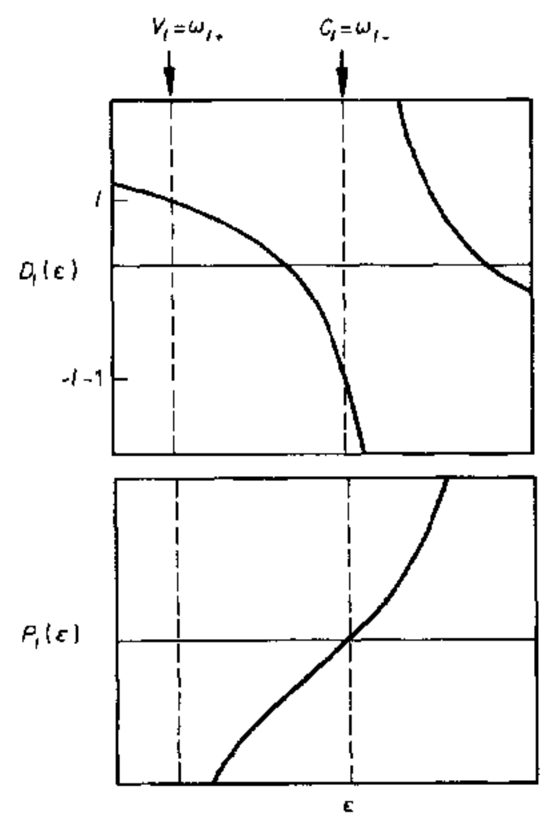


图1-15 对数微商 $D_l(\varepsilon)$和势函数 $P_l(\varepsilon)$以及它们与 ω_{l+}和 ω_{l-} 的联系的定性图像

图1-15显示了式(1-224)定义的势函数的定性特征：$P_l(\varepsilon)$在 ε_+处($D_l(\varepsilon_+)=l$)有一个奇点，在 ε_-处($D_l(\varepsilon_-)=-l-1$)则为0。利用能量与 $\omega(D)$的近似关系[式(1-172)]，对应的量 ω 是式(1-213)定义的 ω_{l+}和 ω_{l-}。于是简单的表达式：

·p. 43·

$$P_l(\varepsilon) \simeq \frac{1}{\gamma_l}(\varepsilon - \omega_{l-})/(\varepsilon - \omega_{l+}) \tag{1-232}$$

具有正确的解析形式，其中 γ_l 是与典型的 LMTO 参数有关的尺度因子。为看出这点，首先运算式(1-167)和(1-168)消去 $D\{\phi\}$和 $D\{\dot{\phi}\}$，换成由式(1-211)和(1-208)定义的$\boldsymbol{\Phi}_l(+)$和$\boldsymbol{\Phi}_l(-)$，并导出等式：

$$\frac{\omega(D_l) - \omega_{l-}}{\omega(D_l) - \omega_{l+}} = \frac{\boldsymbol{\Phi}_l(-)}{\boldsymbol{\Phi}_l(+)} \cdot \frac{D_l + l + 1}{D_l - 1} \tag{1-233}$$

利用式(1-172)并与式(1-232)比较，我们发现：

$$\gamma_l^{-1} = 2(2l+1)\,\boldsymbol{\Phi}_l(+)/\boldsymbol{\Phi}_l(-) \tag{1-234}$$

势参数 ω_{l-} 一般地记作 C_l，它描述对应角动量 $l(l>0)$ 的能带中心。这是正确的，因为对 $l>0$，

$$\sum_{i=1}^{2l+1} \phi_{li}^{k=0} = 0 \tag{1-235}$$

亦即，$l>0$ 的正则能带的重心为0，这与 $\varepsilon=C_l$ 的值相同，其中由于式(1-231)，$P_l=0$。参数 ω_{l+} 常被记作 V_l，差 C_l-V_l 与带宽有关。一般不用列出这个值表征能带，更通常是通过关系：

$$\mu_l^{-1} = \gamma_l(C_l - V_l)S^2 \tag{1-236}$$

定义一个所谓"能带质量"参数，并用它作为势参数。对自由电子它为1，而对诸如锇的 d 带(图1-14所示)有 $\mu_d=4.4$。

·p. 44·

有了这些参数，就可得到曾在式(1-231)讨论过的无杂化能带的简单图像。将式(1-232)求逆变换为 $\varepsilon(P_l)$ 的表达式，有

$$\varepsilon(P_l) = C_l + \frac{1}{\mu_l S^2}\frac{P_l}{1-\gamma_l P_l} \tag{1-237}$$

其中 μ_l 由式(1-236)定义。代入式(1-231)，得到无杂化带的显式表达式：

$$\varepsilon_{li}(\boldsymbol{k}) = C_l + \frac{1}{\mu_l S^2}\frac{\phi_{li}^k}{1-\gamma_l \phi_{li}^k} \tag{1-238}$$

该式表示，通过参数 C_l 来固定正则 l 带的位置，用 $\mu_l S^2$ 作尺度变换，并用 γ_l 对它作畸变，就可得到纯 l 带。对 d 带，畸变一般很小，例如可比较图1-12(c)和图1-13。

最后我们来建立 LMTO 与 KKR-ASA 方程间的联系以结束讨论。当然这种联系不是很严格的。因为我们必须抛弃包含 $\langle\dot{\phi}_L\rangle^2$ 的项，然后根据式(1-180)和(1-181)，我们可写出哈密顿量 $\mathbf{H}$ 为

$$\mathbf{H} = \Pi^{+}\,\Omega \tag{1-239}$$

重叠矩阵 $\mathbf{O}$ 为

$$\mathbf{O} = \Pi^{+}\,\Pi \tag{1-240}$$

式中隐含有矩阵乘法，其中 Π 和 Ω 矩阵元由式(1-217)与(1-218)给出。然后 LMTO 方程被简化为

$$\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{O} = \Pi^{+}\,(\Omega - \varepsilon'\Pi) \tag{1-241}$$

式中 ε' 从 E_ν 算起。

如果我们现在定义 KKR-ASA 矩阵 Λ，其矩阵元由式(1-228)，(1-232)和(1-234)得到：

$$\Lambda_{LL'} = \phi_{LL'}^k - 2(2l+1)\frac{\Phi_l(+)\varepsilon' - \omega_{l-}}{\Phi_l(-)\varepsilon' - \omega_{l+}}\delta_{LL'} \tag{1-242}$$

并且另一矩阵 Υ 的矩阵元为

$$\gamma_{LL'} = \tilde{\Phi}_l(\omega_{l+} - \varepsilon')\Delta_l^{-1}\delta_{LL'} \tag{1-243}$$

[参阅式(1-214)和(1-224)]。作简单的乘法可得

$$\Upsilon\Lambda = \Pi^{+}\,(\Omega - \varepsilon'\Pi) = \mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{O} \tag{1-244}$$

因此若忽略含 $\langle\dot{\phi}_L^2\rangle$ 的项和综合修正项，KKR-ASA 矩阵就是 LMTO 矩阵的因子。势参数

和正则能带这样就成为解释和整理由解更精确的 LMTO 方程得到的数值结果的有力工具。KKR-ASA 方程与1.2.3节的严格的 KKR 理论间的联系将在下一节作更彻底的介绍。自洽计算需要电子密度，在 ASA 中不难得到它们，在下节介绍缀加球面波时会对此进行讨论。

1.2.4.6 缀加球面波(ASW)

缀加球面波方法(ASW)是由 Williams 等人(1979)发展的，如果没有 Andersen 的 LMTO 方法它就不会被设想出来。基本上它们有两个不同点：不同的包络函数选择，以及不同的并且较简单的缀加基函数的方法。对前者而言，用了波动方程：

$$(\nabla^2 + \varepsilon_0)\chi_L(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{1-245}$$

·p. 45·

的解。当然，若 $\varepsilon_0=0$上式即为拉普拉斯方程[见方程(1-201)]。在球形几何里，仍有二类解，能量为负时，在无穷远处规则的解由球 Hankel 函数 $h_l^+(\varkappa r)$，$\varkappa=\sqrt{\varepsilon_0}$ 得到，而在原点规则的函数是球 Bessel 函数 $j_l(\varkappa r)$。能量为正时，球 Hankel 函数必须替换为 Neumann 函数，这种情况下的包络函数与多重散射理论(见1.2.3)中所用的基相同。显然能量参数 ε_0 控制着局域化程度，而且它在理论上能用作变分参数。最初正是这样做的，但对所有实际情况，都发现选择固定的小负值($\varepsilon_0=-0.01$Ry)，能给出大气压附近固体电子性质的最佳结果。我们将因此限于讨论负能情况，并只要可能就在符号中去除参量 $\varepsilon_0=\varkappa^2$。

由于数学上的原因，方便地将包络函数定义成如下形式：

$$\chi_L(\boldsymbol{r}) = H_L(\boldsymbol{r}) \equiv \mathrm{i}^l\varkappa^{l+1}h_l^+(\varkappa r)Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-246}$$

引入因子 $\varkappa^{l+1}$是为了消去 $\varkappa r$ 很小时最主要的能量依赖性，因为这里，

$$h_l^+(x) = x^{-l-1}\frac{(2l+1)!!}{(2l+1)} \tag{1-247}$$

使得多中心积分易于处理的展开定理[式(1-159)]和缀加，通过下列途径将两类函数联系起来：

$$H_L(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = \sum_{L'}J_{L'}(\boldsymbol{r})B_{L'L}(\boldsymbol{R}) \tag{1-248}$$

这里我们假定 $\boldsymbol{R}\neq 0$，且有

$$J_L(\boldsymbol{r}) = \mathrm{i}^l\varkappa^{-1}j_l(\varkappa r)Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-249}$$

其中引入因子 $\varkappa^{-1}$的理由类似于式(1-246)[见式(1-106)]。展开系数 $B_{LL'}(\boldsymbol{R})$是出现在多重散射理论中的结构常数(见1.2.3节)，由 Williams 等(1979)给出：

$$B_{LL'}(\boldsymbol{R}) = 4\pi\sum_{L''}C_{LL'L''}\varkappa^{l+l'-l''}H_{L''}(\boldsymbol{R}) \tag{1-250}$$

这里 $C_{LL'L''}$是 Gaunt 系数：

$$C_{LL'L''} = \int \mathrm{d}\hat{\boldsymbol{r}}Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}})Y_{L'}(\hat{\boldsymbol{r}})Y_{L''}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{1-251}$$

容易看出 LMTO 结构常数 $\mathscr{S}_{LL'}(\boldsymbol{r})$是 $B_{LL'}(\boldsymbol{R})$的特例(见 Skriver，1984)。

缀加过程的数学很直接。球面波 $H_L(\boldsymbol{r})$延伸到同一中心的原子球内并与球内薛定谔方程的数值解在球半径处光滑衔接。我们可按 Andersen 的叫法称之为“头缀加”。在与 $H_L(\boldsymbol{r})$不同中心的原子球上，我们可以利用式(1-248)将球面波在其中延续为薛定谔方程数

值解的线性组合，它们和 $H_L(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$ 在球径处光滑衔接。这称为“尾缀加”。若我们用符号“～”表示缀加，可将球 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu|\leqslant S_\nu$ 内的头缀加用以下函数代替：

$$\tilde{H}_{L\nu}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)=\mathrm{i}^l\tilde{h}_{l\nu}(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu|)Y_L(\widehat{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu}) \tag{1-252}$$

其中 $\tilde{h}_{l\nu}(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu|)$ 是径向薛定谔方程(1-92)在标为 ν 的原子球内的规则解，满足边界条件：

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}r^n}[\tilde{h}_{l\nu}(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu|)-\varkappa^{l+1}h_l^+(\varkappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu|)]_{|r-R_\nu|=S_\nu}=0, n=0,1 \tag{1-253}$$

·p.46·

它使得函数在球面 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu|=S_\nu$ 连续和可微。由头缀加得到的本征值我们记作 $\varepsilon_{l\nu}^{(H)}$。以 $\boldsymbol{R}_\nu$ 为中心的球面波，尾缀加在位于 $\boldsymbol{R}_\mu(\boldsymbol{R}_\mu\neq\boldsymbol{R}_\nu)$ 的原子球 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu|\leqslant S_\mu$ 内，可替代成

$$\tilde{H}_{L\nu}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)=\sum_{L'}\tilde{J}_{L'\mu}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)B_{L'L}(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu) \tag{1-254}$$

其中

$$\tilde{J}_{L'\mu}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)=\mathrm{i}^{l'}\tilde{j}_{l'\mu}(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu|)Y_{L'}(\widehat{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu}) \tag{1-255}$$

$\tilde{j}_{l\mu}(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu|)$ 是径向薛定谔方程在以 $\boldsymbol{R}_\mu$ 为中心的原子球的规则解，满足边界条件：

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}r^n}[\tilde{j}_{l\mu}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu|)-\varkappa^{-1}j_l(\varkappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu|)]_{r-R_\mu|=S_\mu}=0, n=0,1 \tag{1-256}$$

它保证函数在球面 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu|=S_\mu$ 两侧连续和可微。由尾缀加得到的本征值记作 $\varepsilon_{l\mu}^{(J)}$。注意 $\tilde{h}_{l\nu}(r)$ 和 $\tilde{j}_{l\nu}(r)$ 是相同径向薛定谔方程的解；它们只是在归一化和能量上有差异。图1-16比较了四个函数 $h_l^+(\varkappa r)$，$\tilde{h}_l(r)$，$j_l(\varkappa r)$，$\tilde{j}_l(r)$。

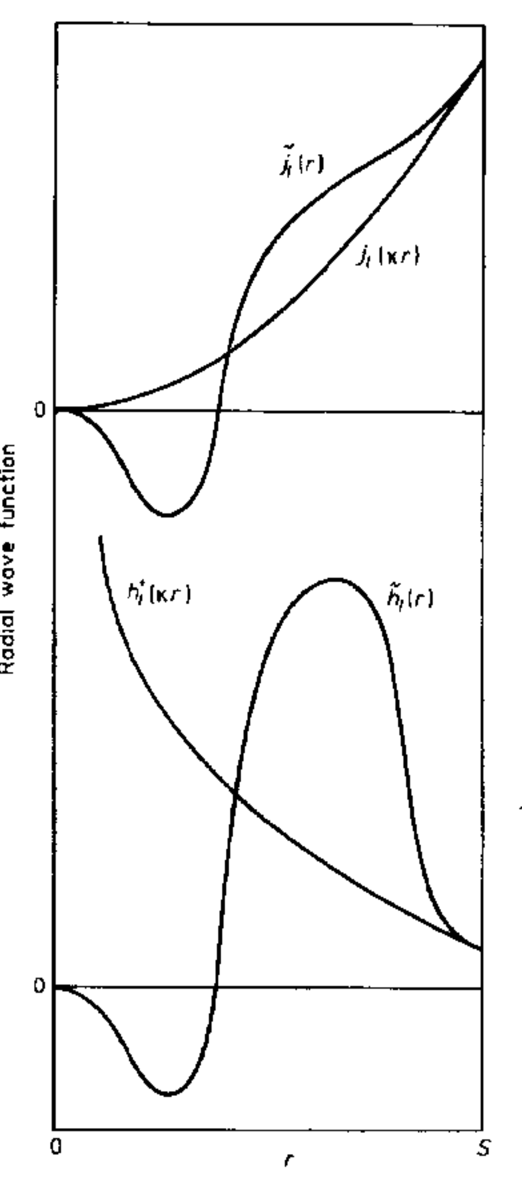


图1-16 Hankel 和 Bessel 球函数，$h_l^+(\varkappa r)$ 和 $j_l(\varkappa r)$ 及相应的增扩函数 $\tilde{h}_l(r)$ 和 $\tilde{j}_l(r)$，所有 $rl=2$ 由 Williams 等(1979)给出

我们暂停于此，并且通过建立 ϕ 和 $\dot{\phi}$ 与 ASW 间的联系更详细地考虑缀加。图1-17定性显示了中心位于两不同格点的缀加轨道。由函数 $\tilde{J}_{L\mu}$ 完成尾缀加后具有的特征是完全从给定原子或原子球的薛定谔方程的解中选出的轨道所不具备的。现在用图1-17所示的两个函数来考虑同核双原子分子的态。为描述该态我们作两种不同的线性组合：成键和反键态。若不管归一化并略去角动量指标，我们可将成键轨道表示为：

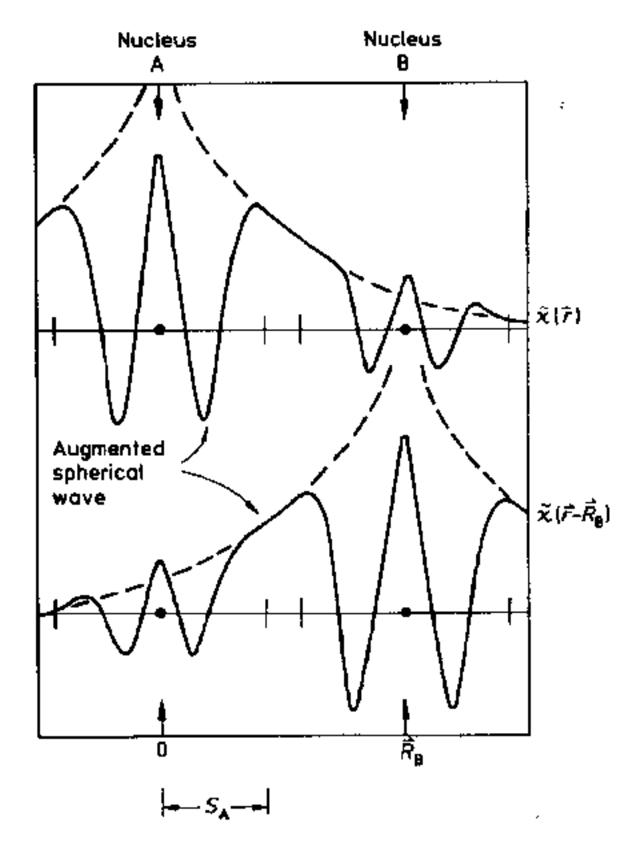


图1-17　不同位置的 ASW 中心的简图

$$\Phi_B(r)=\tilde{\chi}(r)+\tilde{\chi}(r-R) \tag{1-257}$$

·p. 47·

式中右边的部分在图1-17中表示。Φ_B在两个核之间斜率为0，从而具有有限的电荷密度以保证成键。反键态轨道是

$$\Phi_A(r)=\tilde{\chi}(r)-\tilde{\chi}(r-R) \tag{1-258}$$

在两个核之间有一个节点，在那里电荷密度为0。如果成键轨道的能量是 ε_B，而反键态的能量是 ε_A，那么 $\varepsilon_B<\varepsilon_A$。接着可用$\Phi_B$ 和Φ_A 写出在图1-17左边原子核处的头和尾，易得：

$$\tilde{\chi}(r)=\frac{1}{2}[\Phi_B(r)+\Phi_A(r)] \tag{1-259}$$

和

$$\tilde{\chi}(r-R)=\frac{1}{2}[\Phi_B(r)-\Phi_A(r)] \tag{1-260}$$

可用Φ_B 与Φ_A 对 ϕ 和 $\dot{\phi}$作单点展开的式(1-167)，并利用能量与 ω 的近似关系[式(1-172)]作简化，结果为

$$\tilde{\chi}(r)=\phi(r)+\frac{1}{2}(\varepsilon_B+\varepsilon_A)\dot{\phi}(r) \tag{1-261}$$

和

$$\tilde{\chi}(r-R)=\frac{1}{2}(\varepsilon_B-\varepsilon_A)\dot{\phi}(r) \tag{1-262}$$

这里 ε_B 和 ε_A 从 E_ν 算起。这里讲点题外话，尽管基于 ASW 和 LMTO 方法的缀加过程在根本上有区别，但缀加尾却与 $\dot{\phi}(r)$成比例，而缀加头正比于 $\phi(r)$和 $\dot{\phi}(r)$的线性组合。现在我们来继续把 ASW 方法讲完。

缀加球面波在多原子体系的各个区域都已作了定义；它们与能量无关，是连续并且连续可微的。同以往一样，我们构造 Bloch 函数 $\chi_{L\nu k}(r)$，并且于式(1-155)和(1-158)表达的变分步骤。写出一个任意的平移，它是 Bravais 矢量 R 加上基元 τ_ν：

$$R_\nu=R+\tau_\nu \tag{1-263}$$

定义：

$$\chi_{L\nu k}(r)=\sum_R e^{ik\cdot R}\tilde{H}_{L\nu}(r-\tau_\nu-R) \tag{1-264}$$

现在可以确定如下表示的久期矩阵元：

$$\sum_{L'\nu'}\{\langle\nu\tilde{L}|\mathscr{H}|\tilde{L}'\nu'\rangle-\varepsilon_k\langle\nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu'\rangle\}\cdot a_{L'\nu'}(k)=0 \tag{1-265}$$

这里 $a_{L\nu}(\boldsymbol{k})$是展开系数：

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{L\nu} a_{L\nu}(\boldsymbol{k})\chi_{L\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-266}$$

·p. 48·

而 $\mathscr{H} = -\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$。括符$\langle\cdots\rangle$表示全空间的积分，如

$$\langle \nu\tilde{L} | \tilde{L}'\nu' \rangle = \int \mathrm{d}^3 r \tilde{H}_L^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu)\tilde{H}_{L'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\nu'}) \tag{1-267}$$

而"～"表示缀加。

用前面讲过的 ASA 来除去间隙区，这样就有理由将积分近似成几个球的贡献之和：

$$\langle \nu\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle \simeq \sum_{\nu''} \langle \nu\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu''} \tag{1-268}$$

其中$\langle\cdots\rangle_{\nu'}$表示对以 $\boldsymbol{R}_{\nu'}$为中心的球的积分。尽管实际计算中从未使用过这种近似，它仍很有启发性并能导出一些易于诠释的量，正如 KKR-ASA 阐明了 LMTO 久期方程那样，我们希望我们已经证实了这点。让我们推迟这个讨论而先从别处着手，因为稍作努力就可在 ASW 久期方程中引入 LMTO 中所谓的"综合修正项"。那时再回到这点上，并通过研究 KKR-ASA 方法的 ASW 版本，在概念上对理论作简化。

令间隙区中的有效势为0(若后面除去间隙区，我们更可放心这样做)，这样可写出如下的矩阵元：

$$\langle \nu\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle = \langle \nu L | \mathscr{H}_0 | L'\nu' \rangle + \sum_{\nu''} \{ \langle \nu\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu''} - \langle \nu L | \mathscr{H}_0 | L'\nu' \rangle_{\nu''} \} \tag{1-269}$$

这里 $\mathscr{H}_0 = -\nabla^2$表示自由粒子哈密顿量。换句话说，先在所有区域用无缀加球面波构造出$\mathscr{H}_0$的矩阵元。然后将原子内区域的贡献用对全哈密顿量和 ASW 的积分代替。这个操作理由是，原子球的积分是用球谐函数展开完成的，而式(1-269)中$\{\cdots\}$中的差的展开与相对应的$\langle \nu\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu''}$单独展开相比，收敛要快得多。$l$ 收敛性的改进使效率和精度都得到提高。

另外，应该利用这个事实，即出现在式(1-269)中所有积分里的态，都是相应哈密顿量的本征函数，例如：

$$\langle \nu L | \mathscr{H}_0 | L'\nu' \rangle = \chi^2 \langle \nu L | L'\nu' \rangle \tag{1-270}$$

进一步地，原子球的积分属于前面讲过的三种基本类型：单中心、二中心或三中心项。单中心的贡献是式(1-269)中 $\nu=\nu'=\nu''$的积分，这时涉及缀加函数的积分是

$$\langle \nu'\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu'} = \varepsilon_{l\nu}^{(H)} \langle \tilde{H}_{L\nu} | \tilde{H}_{L\nu} \rangle_\nu \delta_{LL'} \tag{1-271}$$

二中心的贡献是 $\nu=\nu''\neq\nu'$或 $\nu\neq\nu''=\nu'$的积分，这时，

$$\langle \nu'\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu'} = \varepsilon_{l\nu'}^{(J)} \langle \tilde{H}_{L\nu'} | J_{L\nu'} \rangle_{\nu'} B_{LL'}(\boldsymbol{R}_{\nu'} - \boldsymbol{R}_\nu) \tag{1-272}$$

及

$$\langle \nu'\tilde{L} | \mathscr{H} | \tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu'} = B_{LL'}^{\dagger}(\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu'}) \langle \tilde{J}_{L'\nu'} | \tilde{H}_{L'\nu'} \rangle_{\nu'} \varepsilon_{l'\nu'}^{(H)} \tag{1-273}$$

这里

$$B_{LL'}^{\dagger}(\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu'}) \equiv B_{L'L}^*(\boldsymbol{R}_{\nu'} - \boldsymbol{R}_\nu) \tag{1-274}$$

三中心贡献是 $\nu\neq\nu''\neq\nu'$的积分，可得：

$$\langle \nu\tilde{L}|\mathscr{H}|\tilde{L}'\nu'\rangle_{\nu''} = \sum_{L''} B^{+}_{LL''}(\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu''})\varepsilon^{(J)}_{l''\nu''}\langle \tilde{J}_{L''\nu''}|\tilde{J}_{L''\nu''}\rangle_{\nu''} B_{L''L'}(\boldsymbol{R}_{\nu''} - \boldsymbol{R}_{\nu'}) \qquad (1\text{-}275)$$

·p. 49·

式(1-269)中涉及无缀加函数的积分，求值按同样方法进行，除了单中心项，它与全空间的积分组合可给出：

$$\langle \nu L|L'\nu\rangle - \langle \nu L|L'\nu\rangle_\nu = \delta_{LL'}\langle H_L|H_L\rangle'_\nu \qquad (1\text{-}276)$$

其中

$$\langle H_L|H_L\rangle'_\nu = \kappa^{2l+2}\int_{S_\nu}^{\infty} r^2 \mathrm{d}r\,|h_l^{+}(\kappa r)|^2 \qquad (1\text{-}277)$$

亦即，积分不包括球内(发散)部分。最后，式(1-269)的积分中涉及不同原子核为中心的球面波，对全空间的积分由相应的结构常数的能量导数给出，也就是说，对 $\nu\neq\nu'$，

$$\langle \nu L|L'\nu'\rangle = \dot{B}_{LL'}(\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu'}) \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\kappa^2}B_{LL'}(\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu'}) \qquad (1\text{-}278)$$

为推出这个等式，可先对自由粒子薛定谔方程作能量微分[类似方程(1-163)]：

$$(\nabla^2 + \kappa^2)\dot{H}_L(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\nu'}) + H_L(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\nu'}) = 0 \qquad (1\text{-}279)$$

然后方程(1-279)两边乘以 $H_L^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)$，将它从 $\dot{H}_{L'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{\nu'})(\nabla^2+\kappa^2)H_L^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)=0$ 中减去，并对全空间积分，就得到了所求积分和：

$$\int \mathrm{d}^3r\{\dot{H}_L(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\nu'})\,\nabla^2 H_L^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu) - H_L^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu)\,\nabla^2 H_{L'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\nu'})\}$$

之间的关系。作分部积分后，剩下的量是包含奇点($\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}_\nu$ 和 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}_{\nu'}$)的小球的面积分，引入结构常数展开[式(1-248)]，可以很容易求出此面积分，即为等式(1-278)。在哈密顿矩阵元中出现的各个积分，现在可能组合起来完成久期矩阵：

$$\begin{aligned}\langle \nu\tilde{L}|\mathscr{H}|\tilde{L}'\nu'\rangle = {} & [\varepsilon^{(H)}_{l\nu}\langle \tilde{H}_{L\nu}|\tilde{H}_{L\nu}\rangle_\nu + \kappa^2\langle H_L|H_L\rangle'_\nu]\delta_{\nu\nu'}\delta_{LL'} + \kappa^2\dot{B}_{LL'}(\tau_\nu - \tau_{\nu'},\boldsymbol{k}) \\ & + B_{LL'}(\tau_\nu - \tau_{\nu'},\boldsymbol{k})[\varepsilon^{(H)}_{l'\nu'}\langle \tilde{J}_{L'\nu'}|\tilde{H}_{L'\nu'}\rangle_{\nu'}\rangle_{\nu'} - \kappa^2\langle J_{L'}|H_{L'}\rangle_{\nu'}] \\ & + [\varepsilon^{(J)}_{l\nu}\langle \tilde{H}_{L\nu}|\tilde{J}_{L\nu}\rangle_\nu - \kappa^2\langle H_L|J_L\rangle_\nu]\cdot B_{LL'}(\tau_\nu - \tau_{\nu'},\boldsymbol{k}) \\ & + \sum_{\nu''}\sum_{L''} B^{+}_{LL''}(\tau_\nu - \tau_{\nu''},\boldsymbol{k})\cdot[\varepsilon^{(J)}_{l''\nu''}\langle \tilde{J}_{L''\nu''}|\tilde{J}_{L''\nu''}\rangle_{\nu''} - \kappa^2\langle J_{L''}|J_{L''}\rangle_{\nu''}]\cdot B_{L''L'}(\tau_{\nu''} - \tau_{\nu'},\boldsymbol{k})\end{aligned} \qquad (1\text{-}280)$$

这里利用了平移对称性，亦即完成了式(1-264)中的求和，以给出对能带理论合适的结构常数：

$$B_{LL'}(\tau_\nu - \tau_{\nu'},\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} B_{LL'}(\tau_\nu - \tau_{\nu'} - \boldsymbol{R}) \qquad (1\text{-}281)$$

其中 $B_{LL'}(x)$ 当 x 为0时定义为0，基元矢量 τ 由式(1-263)得到。所求结构常数，除了因子 $\kappa^{l+l'}$ 外($\varepsilon_0=\kappa^2$)，由 KKR 理论中方程(1-145)—(1-148)给出。此外，还有一个小例外：若能量能数 κ^2 为负，式(1-136)中的余弦和 Neumann 函数必须分别代替为指数和 Hankel 函数。这种差别给出的净结果是：式(1-149)的 $D^{(3)}$ 由下式给出：

$$D^{(3)} = -2\sqrt{q_0}\left[\mathrm{e}^{-\kappa^2/q_0} + \left(\frac{-\pi\kappa^2}{q_0}\right)^{1/2} + \frac{2\kappa^2}{q_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\kappa^2/q_0}{n!(2n+1)}\right] \qquad (1\text{-}282)$$

·p. 50·

归一矩阵$\langle\nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu'\rangle$可在式(1-280)中令能量$\kappa^2$,$\varepsilon_{l\nu}^{(H)}$和$\varepsilon_{l\nu}^{(J)}$等于1得到。此外用缀加的Bessel和Hankel函数($\tilde{j}_l$和$\tilde{h}_l^+$)的薛定谔方程,作简单推导可得:

$$\langle\tilde{H}_{L\nu}|\tilde{J}_{L\nu}\rangle_\nu = \langle\tilde{J}_{L\nu}|\tilde{H}_{L\nu}\rangle_\nu = (\varepsilon_{l\nu}^{(H)} - \varepsilon_{l\nu}^{(J)})^{-1} \tag{1-283}$$

于是如同LMTO一样,ASW久期矩阵只涉及四个依赖势能的量(对每个l和ν):$\varepsilon_{l\nu}^{(H)}$,$\varepsilon_{l\nu}^{(J)}$,$\langle\tilde{H}_{L\nu}|\tilde{H}_{L\nu}\rangle_\nu$和$\langle\tilde{J}_{L\nu}|\tilde{J}_{L\nu}\rangle_\nu$。

涉及缀加函数的积分是一维(径向)数值积分,而涉及未缀加的球Bessel和Hankel函数的积分可在标准的数学教科书里找到。久期方程的形式类似于LMTO方程(1-220),但在式(1-269)中体现得更精确的积分多了一些附加项,它们可与前面提过的"综合修正项"相比较。它们导致快速收敛,因为差的收敛快于式(1-280)求和括号中的单个项的收敛。当然ASW方程的近似形式概念上更为简单。虽然它从未在数值计算中用过,但这种形式能与KKR理论相联系,并以这种方式转换成一些物理意义明确的项的组合。这与Andersen的KKR-ASA方法是完全平行的。

由ASW推导KKR

我们从简化ASW方程开始。参考式(1-263)和(1-264),先略去基元τ_ν,然后利用ASA并省略包络函数[由式(1-253)到(1-256)提供的边条件除外],可以写出相应于式(1-264)的函数为

$$\chi_{Lk}(\boldsymbol{r}) = \tilde{H}_L(\boldsymbol{r}) + \sum_{L'}\tilde{J}_{L'}(\boldsymbol{r})B_{L'L}(\boldsymbol{k}) \tag{1-284}$$

式中$\tilde{H}$和$\tilde{J}$只在原子球内才不为零。$B_{L'L}(\boldsymbol{k})$是相应于式(1-281)的结构常数。通过检查可将久期方程写为

$$\begin{aligned}\langle\tilde{L}|\mathscr{H}|\tilde{L}'\rangle - \varepsilon\langle\tilde{L}|\tilde{L}'\rangle &= \delta_{LL'}(\varepsilon_l^{(H)} - \varepsilon)\langle\tilde{H}_L|\tilde{H}_L\rangle + B_{LL'}^{\dagger}(\boldsymbol{k})(\varepsilon_{l'}^{(H)} - \varepsilon)\langle\tilde{J}_{L'}|\tilde{H}_{L'}\rangle \\ &+ (\varepsilon_l^{(J)} - \varepsilon)\langle\tilde{H}_L|\tilde{J}_L\rangle B_{LL'}(\boldsymbol{k}) + \sum_{L''}B_{LL''}^{\dagger}(\boldsymbol{k})(\varepsilon_{l''}^{(J)} - \varepsilon)\langle\tilde{J}_{L''}|\tilde{J}_{L''}\rangle B_{L''L'}(\boldsymbol{k})\end{aligned} \tag{1-285}$$

上式与方程(1-280)相当,若利用式(1-268)给出的矩阵元的简式,通过前面的步骤,也会得到该项。在回到式(1-285)前,先重复所谓的KKR-ASA。这次我们将构筑依赖能量的轨道$\chi_l(\varepsilon,r)$,但不用拉普拉斯方程的解来表示边界条件,而是用波动方程(1-245)在能量参数$\kappa=\sqrt{\varepsilon_0}$固定时的解。与前面(1-211)式完全一样,很容易得到轨道为:

$$\chi_L(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \phi_l(\varepsilon,S)\begin{cases}\dfrac{\phi_l(\varepsilon,r)}{\phi_l(\varepsilon,S)}Y_L(\hat{r}) - \dfrac{D_l(\varepsilon) - D\{h_l^+\}}{D(j_l) - D\{h_l^+\}}\dfrac{j_l(\kappa r)}{j_l(\kappa S)}Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}), r \leqslant S \\ -\dfrac{D_l(\varepsilon) - D\{j_l\}}{D(j_l) - D\{h_l^+\}}\dfrac{h_l^+(\kappa r)}{h_l^+(\kappa S)}Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}), r \geqslant S\end{cases} \tag{1-286}$$

·p. 51·

它处处连续可微。式中$\phi_l(\varepsilon,r)$是径向薛定谔方程在原子球内能量为ε的解,$D_l(\varepsilon)$是它的对数微商,另一方面有

$$D\{h_l^+\} = x\frac{h_l^{+\prime}(x)}{h_l^+(x)}\bigg|_{x=\kappa S} \tag{1-287}$$

和

$$D\{j_l\} = x\frac{j_l'(x)}{j_l(x)}\bigg|_{x=\kappa S} \tag{1-288}$$

这里h_l^+和j_l分别是球Hankel函数和Bessel函数,并且$\kappa=\sqrt{\varepsilon_0}$。现在,不必写出更多的

细节，即可依照式(1-221)重复 KKR-ASA 的推导：由轨道(1-286)式构筑 Bloch 和，要求尾严格抵消，得到：

$$\sum_{L'}\{B_{LL'}(\boldsymbol{k})+P_l(\varepsilon)\delta_{LL'}\}M_{l'}(\varepsilon)a_{L'}=0 \tag{1-289}$$

它替代了方程(1-228)，但 P_l 和 M_l 现在为

$$P_l(\varepsilon)=\frac{\varkappa^{2l+1}h_l^+(\varkappa S)}{j_l(\varkappa S)}\cdot\frac{D_l(\varepsilon)-D\{h_l^+\}}{D_l(\varepsilon)-D\{j_l\}} \tag{1-290}$$

和

$$M_l(\varepsilon)=-\mathrm{i}^{-l}\varkappa^{-1}j_l(\varkappa S)\phi_l(\varepsilon,S)[D_l(\varepsilon)-D\{j_l\}] \tag{1-291}$$

很容易看到，当 $\varkappa\to 0$时，除了差一个共同因子，它们趋于由式(1-224)和(1-225)给出的类似项。于是 KKR-ASA 方程变成：

$$\det\{B_{LL'}(\boldsymbol{k})+P_l(\varepsilon)\delta_{LL'}\}=0 \tag{1-292}$$

显然正如 $\varkappa=0$的情况，B 给出正则的能带。实际上图1-12是由 $\varkappa$ 为很小值时的 B 而不是 S 得到的。如果进一步要求能量 ε 等于能量能数 ε_0，就得到严格的 KKR 方程(1-140)；对正的 ε，必须用球 Neumann 函数来代替 Hankel 函数，并且借助于式(1-125)和(1-290)，容易推得：

$$P_l(\varepsilon)=\cot\eta_l(\varepsilon) \tag{1-293}$$

其中 η_l 是散射相移。在这种情况下结构常数 $B_{LL'}$当然与能量有关，而且与 KKR 结构常数相等(只差一个因子 $\varkappa^{l+l'}$，这是定义问题)。回到具有常数能量参数的近似，式(1-290)给出的势函数仍须线性化，须得到适于 ASW 方法的势参数，并且建立 KKR-ASA 公式与 ASW 版本之间的数学联系。

除了在满足 $D_l(\varepsilon)=D\{j_l\}$时的 Bessel 能量 $\varepsilon_l^{(J)}$ 处发生的奇导性，和在 Hankel 能量 $\varepsilon_l^{(H)}$ 处的零点外，式(1-290)的势函数的定性特点仍与图1-15所示的相像。如果对数微商 $D_l(\varepsilon)$展开成 Taylor 级数，就可明显地得到有用的线性化(Sticht，1986)。在 $P_l(\varepsilon)$的分子中，利用严格的关系式：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}D_l(\varepsilon)\big|_{\varepsilon=\varepsilon_l^{(H)}}=-\frac{\langle\tilde{h}_l|\tilde{h}_l\rangle}{\varkappa^{2l+2}Sh_l^+(\varkappa S)^2} \tag{1-294}$$

该式来自式(1-76)，它将径向波函数 $\tilde{h}_l(r)$的模$\langle\tilde{h}_l|\tilde{h}_l\rangle$与它的对数微商联系起来。在分母中利用$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}D_l(\varepsilon)$的有限差分近似以及 Bessel 和 Hankel 函数的 Wronskian 关系，得到：

·p. 52·

$$P_l(\varepsilon)\approx\Delta_l\langle\tilde{h}_l|\tilde{h}_l\rangle\frac{\varepsilon-\varepsilon_l^{(H)}}{\varepsilon-\varepsilon_l^{(J)}} \tag{1-295}$$

式中：

$$\Delta_l=\varepsilon_l^{(H)}-\varepsilon_l^{(J)}=\langle\tilde{j}_l|\tilde{h}_l\rangle^{-1} \tag{1-296}$$

[与式(1-283)比较]。于是 LMTO 方法的势参数 C_l 变成 Hankel 能量 $\varepsilon_l^{(H)}$，从而给出相应角动量为 l 的能带的中心；参数 V_l 成为 Bessel 能量 $\varepsilon_l^{(J)}$，畸变因子 γ_l 是 $\Delta_l^{-1}\langle\tilde{h}_l|\tilde{h}_l\rangle^{-1}$，标度因子由式(1-236)给出，所以可作与式(1-238)完全相同的说明，因而不必重复。

为了建立与简化的 ASW 久期方程(1-285)的联系，再用 $\mathbf{H}-\varepsilon\mathbf{O}$ 符号，定义矩阵 $\boldsymbol{\Lambda}$，其矩阵元为

$$\Lambda_{LL'} = B_{LL'}(\boldsymbol{k}) + \Delta_l \langle \tilde{h}_l | \tilde{h}_l \rangle \frac{\varepsilon - \varepsilon_l^{(H)}}{\varepsilon - \varepsilon_l^{(J)}} \delta_{LL'} \tag{1-297}$$

它就是势函数 $P_l(\varepsilon)$取近似形式(1-295)时的 KKR 矩阵。进一步定义矩阵 Y 的矩阵元：

$$y_{LL'} = \Delta_l^{-1}(\varepsilon_l^{(J)} - \varepsilon)\delta_{LL'} + B_{LL'}^{+}\langle \tilde{j}_{l'} | \tilde{j}_{l'} \rangle (\varepsilon_l^{(J)} - \varepsilon) \tag{1-298}$$

通过简单的矩阵乘积，得到：

$$\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{O} = Y\Lambda \tag{1-299}$$

条件是只要关系：

$$\langle \tilde{h}_l | \tilde{h}_l \rangle \Delta_l^2 \langle \tilde{j}_l | \tilde{j}_l \rangle = 1 \tag{1-300}$$

近似成立。当 l 不太大，以至本版本的 KKR-ASA 也是简化的 ASW 久期方程(1-285)的一个近似因素时，的确发现上面的关系在数值上是成立的。

作为本节的结束，我们简要讨论在 ASW 和 LMTO 方法中电荷密度的构筑(Williams 等人，1979；Andersen，1984)。众所周知，Rayleigh-Ritz 变分法能相当好地计算能量，但对波函数则较差。因此我们不直接用久期方程(1-265)的本征矢系数 $a_{L\nu}$和基函数 $\chi_{L\nu}$[式(1-264)]一起来得到电荷密度，而是强调 Rayleigh-Ritz 方法的最可靠的方面，即变分确定的本征能量。为此我们把电荷密度取为精确的(KKR 或 APW)计算中应得的形式，即

$$n_\nu(r_\nu) = n_\nu^{(c)}(r_\nu) + \sum_l \int^{\varepsilon_F} \mathrm{d}\varepsilon N_{l\nu}(\varepsilon) R_{l\nu}^2(\varepsilon, r_\nu) \tag{1-301}$$

式中 $n_\nu(r_\nu)$是第 ν 个原子球中电荷密度的球平均；$r_\nu = |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu|$；$n_\nu^{(c)}(r_\nu)$是芯能级的贡献；$R_{l\nu}(\varepsilon, r_\nu)$是第 ν 球的薛定谔方程的归一解；而 $N_{l\nu}(\varepsilon)$是按角动量和原子格位分解的价电子态密度。能量积分到占据的价带部分。尽管总价态密度 $N(\varepsilon)$[式(1-47)]只要求知道本征值，但电子密度表示中出现的部分态密度 $N_{l\nu}(\varepsilon)$要求各本征态的模的分解，即

$$N_{l\nu}(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega_{\mathrm{BZ}}} \sum_n \int_{\mathrm{BZ}} \mathrm{d}^3 k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}) q_{l\nu n}(\boldsymbol{k}) \tag{1-302}$$

•p. 53•

其中量 $q_{l\nu n}(\boldsymbol{k})$(要在适当进程中被确定)是与各本征态联系的单电子模对于角动量 l 和原子格位 ν 的分解，有

$$\sum_{l\nu} q_{l\nu n}(\boldsymbol{k}) = 1 \tag{1-303}$$

故有

$$N(\varepsilon) = \sum_{l\nu} N_{l\nu}(\varepsilon) \tag{1-304}$$

[符号与式(1-47)引入的相同]。把电荷密度用部分态密度表示，似乎只是将一个问题变成另一问题，也就是说，将各本征态按 l 和 ν 分解也要知道波函数的信息，而因为由 Rayleigh-Ritz 方法给出的波函数不很可靠，这正是我们想要回避的。但是现在的方法仍是保险的，因为它利用了径向波函数归一后随能量的变化要比波函数本身更缓慢的事实。只要把联系模与对数微商的能量微商的核心关系，即方程(1-76)，对能量作微分就可以看到：其结果涉及波函数对能量的二级微商，我们曾讨论过它的大小是衰减相当快的(见图 1-10)。

各个态的模的分解 $q_{l\nu n}(\boldsymbol{k})$可以直接得到，而且只涉及来自原子球重叠的小修正以及与球谐展开收敛性相关的问题。用久期方程对角化的系数 $a_{L\nu n}(\boldsymbol{k})$和重叠矩阵，我们知道：

$$\sum_{L\nu}\sum_{L'\nu'}a^*_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\langle\nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu'\rangle a_{L'\nu' n}(\boldsymbol{k})=1 \tag{1-305}$$

令方程(1-280)中所有能量($\varepsilon_{l\nu}^{(H)}$,$\varepsilon_{l\nu}^{(J)}$,κ^2)为1,使归一矩阵$\langle\nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu'\rangle$有清楚的表达式,当将它代入式(1-305)时,归一化就能写成对原子格位和角动量求和再加上一个小量$\delta_n(\boldsymbol{k})$:

$$\begin{aligned}1=\sum_{L\nu}\{&a^*_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\langle\tilde{H}_{L\nu}|\tilde{H}_{L\nu}\rangle_\nu a_{L\nu n}(\boldsymbol{k})+a^*_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\langle\tilde{H}_{L\nu}|\tilde{J}_{L\nu}\rangle_\nu A_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\\&+A^*_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\langle\tilde{J}_{L\nu}|\tilde{H}_{L\nu}\rangle_\nu a_{L\nu n}(\boldsymbol{k})+A^*_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\langle\tilde{J}_{L\nu}|\tilde{J}_{L\nu}\rangle_\nu A_{L\nu n}(\boldsymbol{k})\}+\delta_n(\boldsymbol{k})\end{aligned} \tag{1-306}$$

式中的系数$A_{L\nu n}(\boldsymbol{k})$为

$$A_{L\nu n}(\boldsymbol{k})=\sum_{L'\nu'}B_{LL'}(\tau_\nu-\tau_{\nu'},\boldsymbol{k})a_{L'\nu' n}(\boldsymbol{k}) \tag{1-307}$$

所以如果不是因为有量$\delta_n(\boldsymbol{k})$,式(1-306)就是所要的归一化的l和ν的分解[见式(1-303)和(1-304)],而且花括号中的项的和就会是$q_{l\nu n}(\boldsymbol{k})$;$\delta_n(\boldsymbol{k})$是严格算得的未缀加球面波对归一化的贡献减去球谐函数展开在原子球内的积分。在 ASA 中及对密堆积系统,它是相当小的,一般在百分之几的量级。没有惟一的方法来将$\delta_n(\boldsymbol{k})$分配到各原子格位及角动量上;然而完全略去它是一种可采纳的近似,因而式(1-306)中对花括号中量的求和就归到1。

·p. 54·

如果记得径向薛定谔方程的解对能量的依赖是近似线性的,那末电荷密度构筑中的最后一步是显然的。在 LMTO 方法中式(1-301)中的$R_{l\nu}(\varepsilon,r_\nu)$是展成$(\varepsilon-E_\nu)$的 Taylor 级数。定义能量矩为

$$\bar{\lambda}_{l\nu}^{(q)}=\int^{\varepsilon_F}(\varepsilon-E_{\nu l})^q N_{l\nu}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1-308}$$

就容易看到价电荷密度[式(1-301)右边第二项]可写为

$$\begin{aligned}n_\nu^{\mathrm{val}}(r_\nu)=\sum_l\{&n_{l\nu}R^2_{l\nu}(E_{\nu l},r_\nu)+2\bar{\lambda}_{l\nu}^{(1)}R_{l\nu}(E_{\nu l},r_\nu)\dot{R}_{l\nu}(E_{\nu l},r_\nu)\\&+\bar{\lambda}_{l\nu}^{(2)}[\dot{R}^2_{l\nu}(E_{l\nu},r_\nu)+R_{l\nu}(E_{\nu l},r_\nu)\ddot{R}_{l\nu}(E_{\nu l},r_\nu)]\}\end{aligned} \tag{1-309}$$

式中

$$n_{l\nu}=\bar{\lambda}_{l\nu}^{(0)}=\int^{\varepsilon_F}N_{l\nu}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1-310}$$

是第ν个原子球的在l态中的部分电荷。容易看到只有式(1-309)右边第一项对球内净电荷有贡献。其余的项只是在那个球内重分配电荷的谱权重。这是真的,因为式(1-309)对球积分得到:

$$\int_0^{S_\nu}n_\nu^{\mathrm{val}}(r_\nu)r_\nu^2\mathrm{d}r_\nu\equiv\langle n_\nu^{\mathrm{val}}\rangle=\sum_l\{n_{l\nu}+2\bar{\lambda}_{l\nu}^{(1)}\langle R_{l\nu}\dot{R}_{l\nu}\rangle+\bar{\lambda}_{l\nu}^{(2)}[\langle\dot{R}^2_{l\nu}\rangle+\langle R_{l\nu}\ddot{R}_{l\nu}\rangle]\}=\sum_l n_{l\nu} \tag{1-311}$$

上式推导考虑到$R_{l\nu}$和$\dot{R}_{l\nu}$的正交性[见式(1-165)]及

$$0=\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\langle R_{l\nu}(\varepsilon,r_\nu)\dot{R}_{l\nu}(\varepsilon,r_\nu)\rangle=\langle\dot{R}^2_{l\nu}\rangle+\langle R_{l\nu}\ddot{R}_{l\nu}\rangle \tag{1-312}$$

在 ASW 方法中(在那里不直接用能量微商),各个部分态密度是用两个特征能量及相应的权重来取样的。特别是,能量矩是以与式(1-308)相似方式定义的,

$$\lambda_{l\nu}^{(q)}=\int^{\varepsilon_F}\varepsilon^q N_{l\nu}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1-313}$$

然后对每个格位 ν 和角动量 l，要求两个能量 $E_{l\nu}^{(1)}, E_{l\nu}^{(2)}$ 和两个权重 $W_{l\nu}^{(1)}, W_{l\nu}^{(2)}$ 满足：

$$\sum_{i=1}^{2} W_{l\nu}^{(i)} [E_{l\nu}^{(i)}]^q = \lambda_{l\nu}^{(q)} \quad (1\text{-}314)$$

式中 $q=0,1,2,3$。对两对未知的权重和能量，有四个可解析求解的方程。图1-18表明能量和权重与 s 和 d 态密度的关系，它们与图1-14所示的 Os 能带结构相对应。给出价电荷密度紧凑的表式为

$$n_\nu^{\text{val}}(r_\nu) = \sum_l \sum_{i=1}^{2} W_{l\nu}^{(i)} R_{l\nu}^2 (E_{l\nu}^{(i)}, r_\nu) \quad (1\text{-}315)$$

其中径向函数 $R_{l\nu}$ 是薛定谔方程(1-92)的数值解，从式(1-314)得到相应的能量为

$$\epsilon = E_{l\nu}^{(i)} \quad (1\text{-}316)$$

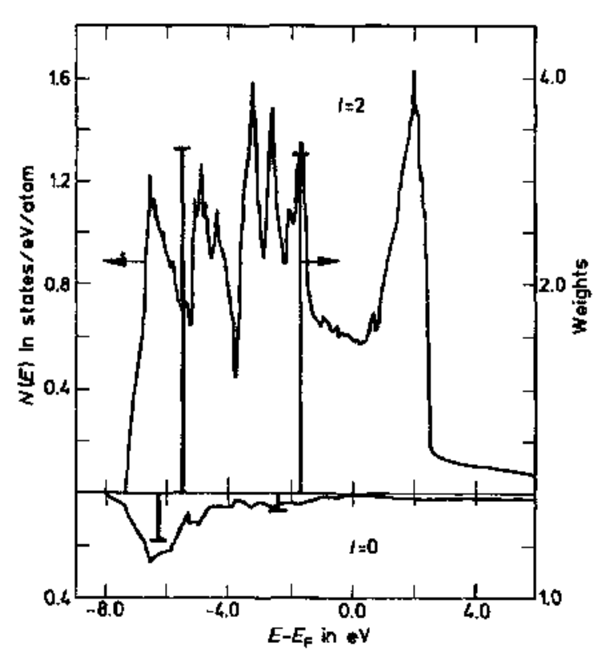


图1-18 s 和 d 态密度的能量分析

·p. 55·

从概念上讲，用原子内波函数必须满足的边界条件来表征给定原子的环境比用取样能量更合适。有效单电子势及包含它的径向薛定谔方程的解决定了能量 $E_{l\nu}^{(i)}$ 和在原子球表面上相应解的对数微商 $D_{l\nu}^{(i)}$ 之间的确定关系，即

$$D_{l\nu}^{(i)} = \left[r \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} R_{l\nu}(\epsilon, r) / R_{l\nu}(\epsilon, r) \right]_{r=S_\nu, \epsilon=E_{l\nu}^{(i)}} \quad (1\text{-}317)$$

这种用电子组态 $\{W_{l\nu}^{(i)}\}$ 和在有效半径 $\{S_\nu\}$ 上施加的边界条件 $\{D_{l\nu}^{(i)}\}$ 来表征环境的方法，建立了金属键合的直观理论和晶体结构的联系。例如，Wigner 和 Seitz(1955)的金属结合理论的基础是原子的边界条件的差异及那些部分填充的能带的特征。Brewer(1967)的晶体结构的分析完全基于电子组态，即

$$n_{l\nu} = \sum_{i=1}^{2} W_{l\nu}^{(i)} \quad (1\text{-}318)$$

另一个例子将在1.4节给出。我们应该强调，在这种分析中建立起了这些吸引人的直观概念和自洽场从头算之间的严格的联系。而且这种分析还有实际的价值：它将原子内和原子间的自洽性分开。换句话说，一旦能带计算产生了 $W_{l\nu}^{(i)}$ 和 $D_{l\nu}^{(i)}$，它们指定的原子计算可在另一次能带计算完成前迭代到收敛。以这种方式，在原子之间自洽过程中所作的每次能带计算，都是以内部自洽的原子势为基础的。这样就大大减少了完全自洽所要求的能带计算的数目。我们也要指出，如果放弃原子球近似和势的形状近似，不幸这些优点在很大程度上将会消失。

1.2.5 相对论修正

前面的讨论完全基于薛定谔方程和非相对论量子力学。因此除了根据 Panli 原理对态计数外，电子自旋几乎是忽略不计的。然而自旋作为一个动力学变量(或可观测量)在确定

固体许多性质方面确实起重要作用；所以没有对电子自旋的适当考虑，我们的理论是不完整的。

可以从只加自旋于薛定谔理论开始，即在态函数上附加另一量子数 s，s 可以是“向上”(+)或“向下”(−)。不加磁场时没有任何改变，直到加了磁场后才会出现 Zeeman 项。该项在薛定谔理论中确能方便地得到，只要假设(根据 Feynman)电子动能算符是

$$\mathscr{T} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})/2m \tag{1-319}$$

式中 $\boldsymbol{\sigma}$ 是矢量算符，它的分量是泡利自旋矩阵 σ_x，σ_y 和 σ_z，$p = -i\hbar\nabla$是动量算符。泡利矩阵是由如下对易关系表征的：

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y] &= 2i\boldsymbol{\sigma}_z, \\ [\boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z] &= 2i\boldsymbol{\sigma}_x, \\ [\boldsymbol{\sigma}_z, \boldsymbol{\sigma}_x] &= 2i\boldsymbol{\sigma}_y,\end{aligned} \tag{1-320}$$

·p. 56·

而且在标准表象里可清楚地表为

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{1-321}$$

很容易证明一个有用的公式：

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B} + i\sigma \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \tag{1-322}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是任何矢量算符。借助于该公式，立即可见方程(1-319)即为

$$\mathscr{T} = (\boldsymbol{p})^2/2m \tag{1-323}$$

它是动能的通常的表达式。然而当有磁场时，必须用 $\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}$ 代替 $\boldsymbol{p}$，于是动能的两种形式不再相同，有：

$$\mathscr{T} = \frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - \mu_B\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B} \tag{1-324}$$

式中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \tag{1-325}$$

是玻尔磁子，磁场是

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{1-326}$$

自旋的 Zeeman 项就是方程(1-324)的最后一项。因此如果对$\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2$项进行估算，就会得到正比于～$A^2$的抗磁贡献和轨道矩的 Zeeman 项(假设磁场是均匀的)。我们将始终忽略抗磁项，至少就本文所及是可以接受的。然而轨道的贡献是值得探讨的问题。如果愿意接受通常关于固体中轨道矩是淬灭的论点，那末也可忽略该项而只保留自旋 Zeeman 项 $-\mu_B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}$。我们暂时就这样处理，以后再回到这个困难的问题上来(1.4.4.2节)。

由于只保留自旋 Zeeman 项，就可以假设场沿 z 方向而不失普遍性，于是有

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B} = \sigma_z B_z \tag{1-327}$$

并且 Bloch 函数应再乘上 χ_s 因子，它是两分量的泡利自旋波函数，是 σ_z 的本征态：$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$，$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$。

这个对薛定谔理论比较简单的推广是非常有用的，因为它可以处理金属磁化。的确，在1.3节中我们将表明"有效磁场"是如何产生的。它的出现如同上述的 Zeeman 项，但不应与真的磁场相混(事实上这个有效场不是从有效矢势的旋度得到的)。然而净作用是自旋向上的电子运动在与自旋向下的电子不同的势场中，这导致自旋极化并在一些确定的条件下形成稳定的磁矩(详见1.4节中说明)。

•p. 57•

如果不处理自旋-轨道耦合和真正相对论效应这两种更为重要的现象的话，这种理论是令人满意的。相对论作用对重元素，粗略讲对原子序数大于 Ag($Z>47$)的元素将变得很重要。这里 s 态是最受影响的，因为 s 态电子允许在原子核附近，通俗地说在那里电子有很高的速度，因而必须换用 Dirac 方程(Rose，1961；Messiah，1976，Sakurai，1967)。对此只作简单讨论，而着重在能带结构理论中已十分流行的一种近似处理。

从运动在有效势为 V，但无矢势的电子的 Dirac 哈密顿量 H_D 开始：

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha}\cdot \boldsymbol{p} + \beta mc^2 + V \tag{1-328}$$

式中 α 是一个矢量算符，利用泡利自旋矩阵(1-312)，它的分量写为

$$\alpha_\kappa = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, k = 1,2.3 \tag{1-329}$$

其中 $k=1$相应于 x 分量，$k=2$为 y 的分量，等等。矩阵 β 为

$$\beta = \begin{pmatrix} \boldsymbol{I} & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{I} \end{pmatrix} \tag{1-330}$$

式中

$$\boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-331}$$

是(2×2)的单位矩阵。Dirac 哈密顿量作用在一个四分量的波函数 ψ 上，可用两个二分量函数 ϕ 和 χ 写为

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \tag{1-332}$$

在电子情况下(正能量解)，式中 ϕ 是"大分量"，χ 是"小分量"。由方程(1-329)和(1-330)立即可看到，本征值问题：

$$H_D\psi = \varepsilon\psi \tag{1-333}$$

导出对 ϕ 和 χ 的一组耦合方程，即

$$\begin{aligned} c(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\chi &= (\varepsilon - V - mc^2)\phi \\ c(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\phi &= (\varepsilon - V + mc^2)\chi \end{aligned} \tag{1-334}$$

因为正是径向薛定谔方程在前面各小节中起着重要的作用，下面我们将概述径向 Dirac 方程的推导。为此，令势是球对称的，为了得到 Dirac 方程解的正确分类(或量子数)，必须列出运动常数，亦即那些与 H_D(以及它们相互间)相互对易的算符。在有关的教科书中有它们的推导，例如可参阅 Messiah(1978)或 Sakurai(1967)，那里给出角动量是这样一种算符：

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + h\Sigma/2 \tag{1-335}$$

它是轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和自旋

$$\boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} \tag{1-336}$$

之和，但单个 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{\Sigma}$ 不是运动常数。另一算符是 $\boldsymbol{K}$，它可清楚地表为

$$\boldsymbol{K} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \hbar & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L} - \hbar \end{pmatrix} \tag{1-337}$$

因为 $\boldsymbol{K}$ 也与 $\boldsymbol{J}$ 对易，故在中心势场中 H_{D} 的本征函数是 $\boldsymbol{K}$、$\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的本征函数，相应本征值用 $-\varkappa\hbar$、$j(j+1)\hbar^2$ 和 $j_z\hbar$ 表示，而且很容易表明 χ 和 j 可由式

$$\varkappa = \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) \tag{1-338}$$

•p. 58•

相关联。于是 $\varkappa$ 是一非零整数，它可正可负。形象地说，在非相对论极限，$\varkappa$ 的符号决定自旋是反平行于($\varkappa>0$)还是平行于($\varkappa<0$)总角动量。为简化符号，替代波函数中所有附加量子数($\varkappa$、j，j_z)，我们只写

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(r) & \mathscr{Y}_{jl}^{j_z} \\ \mathrm{i}f(r) & \mathscr{Y}_{jl'}^{j_z} \end{pmatrix} \tag{1-339}$$

式中 g 和 f 是径向函数，而 $\mathscr{Y}_{jl}^{j_z}$ 代表归一的自旋-角动量函数(或 $\boldsymbol{J}^2$，J_z，$\boldsymbol{L}^2$ 和 $\boldsymbol{S}^2$ 的与 r 无关的本征函数)，它由泡利自旋波函数和 l 阶球谐函数组合而成，清楚写出为

$$\mathscr{Y}_{jl}^{j_z} = \pm \sqrt{\frac{l + j_z + \frac{1}{2}}{2l+1}}\, Y_l^{j_z - 1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{l \mp j_z + \frac{1}{2}}{2l+1}}\, Y_l^{j_z + 1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1-340}$$

式中 $j = l \pm \frac{1}{2}$。$\varkappa$、j，l 和 l' 之间的关系是

$$\varkappa = j + \frac{1}{2}，那末 \quad l = j + \frac{1}{2}, l' = j - \frac{1}{2}$$

$$\varkappa = -\left(j + \frac{1}{2} \right)，那末 \quad l = j - \frac{1}{2}, l' = j + \frac{1}{2} \tag{1-341}$$

现在简单的计算即可给出径向 Dirac 方程。从方程(1-333)出发，利用式(1-339)和关系式：

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} \equiv \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{x})}{r^2}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{x})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}) = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{x})}{r}\left(-i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L} \right) \tag{1-342}$$

得到

$$\hbar c\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} + \frac{(1-\chi)}{r} f \right) = -(\varepsilon - V - mc^2) g$$

$$\hbar c\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r} + \frac{(1+\chi)}{r} g \right) = (\varepsilon - V + mc^2) f \tag{1-343}$$

现在可以建立起具有完全四分量形式的能带结构问题，并用前面各小节概述的各种方法数值求解。APW 方法的相对论形式最早由 Loucks(1967)得到，而相对论 KKR 理论由 Weinberger(1990)作了详细描述。Ebert(1988)发展了相对论的 LMTO 方法，Takeda(1979)发展了相对论的 ASW 方法。任一种完全相对论方法的处理都超越本章范围，但一个近似的且物理透明的形式确应予讨论。它通常称作标量相论近似(Koelling 和 Harmon，1977；Takeda，1978；MacDonald 等，1980)，给出形式上与薛定谔方程相似，但略有修正的方程。自旋-轨道作用是清楚地分出来的，并通常用变分或微扰论加以处理。不论何时，只

要在前述各方法中出现薛定谔方程，就用新的波动方程（常称作标量相对论波动方程，它与泡利方程很相似但并不等同）替代。

为综述该近似的主要特点，先定义另一个能量零点，即

$$\varepsilon' = \varepsilon - mc^2 \tag{1-344}$$

然后，如果令

$$M = m + \frac{\varepsilon' - V}{2c^2} \tag{1-345}$$

则在方程(1-343)右边乘在 f 上的因子可形式上写成$2Mc^2$，方程(1-343)的第二式也写成：

$$f = \frac{\hbar}{2Mc}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r} + \frac{(1+\kappa)}{r}g\right) \tag{1-346}$$

·p. 59·

将它代入方程(1-343)第一式，并完成微商，我们得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}\right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\kappa(\kappa+1)}{r^2}\right]g - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r} - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\frac{(1+\kappa)}{r}g = \varepsilon' g \tag{1-347}$$

对在方程(1-341)中的每一种情况，因子 $\kappa(\kappa+1)$都可表为

$$\kappa(\kappa+1) = l(l+1) \tag{1-348}$$

于是去除左边最后两项，方程(1-347)看起来与径向薛定谔方程相似。当然对 M 必须小心，正如方程(1-345)所示，M 不是一个常数。到此还未作任何近似。形式质量项 M 有时称为“质量-速度项”．$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}$叫 Darwin 项，方程(1-347)左边最后一项是自旋-轨道耦合项，因为

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L} + \hbar)\phi = -\kappa\hbar\phi \tag{1-349}$$

我们现在作一基本的近似，从径向方程(1-347)[及方程(1-346)]去掉自旋-轨道项，并称这些近似函数为$\tilde{g}$和 $\tilde{f}$（不要与缀加相混），它们满足：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\tilde{g}}{\mathrm{d}r}\right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\tilde{g} - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\frac{\mathrm{d}\tilde{g}}{\mathrm{d}r} = \varepsilon'\tilde{g} \tag{1-350}$$

和

$$\tilde{f} = \frac{\hbar}{2Mc}\frac{\mathrm{d}\tilde{g}}{\mathrm{d}r} \tag{1-351}$$

需对 $\tilde{f}$ 作适当的归一化：

$$\int(\tilde{g}^2 + \tilde{f}^2)r^2\mathrm{d}r = 1 \tag{1-352}$$

该式也可用来简化方程(1-350)的数值求解过程。但这主要是技术细节问题。顺便我们注意到，展开 M，就能容易地由方程(1-350)得到泡利方程

方程(1-350)是标量相对论径向方程，在前面各小节描述的任何方法中，可用它来代替薛定谔方程，而不必作任何其他的修改。这样做后，对包含轻元素的金属作能带结构计算，变化很小，恰与重金属形成对照。图1-19说明了这点，图中给出由 ASW 方法利用标量相对论方程得到的 Os 能带结构（与由 Jepsen 等人1975年用 LMTO 方法计算结果基本一致）。图1-19的相对论能带结构应与图1-14相应的非相对论能带比较。借助于图1-12(c)所

示的正则能带，d 带是容易识别的，可以看出它们近乎相同。然而 s 带的变化相当明显，导带底降低约0.3Ry，这是由于质量-速度项和 Darwin 项。

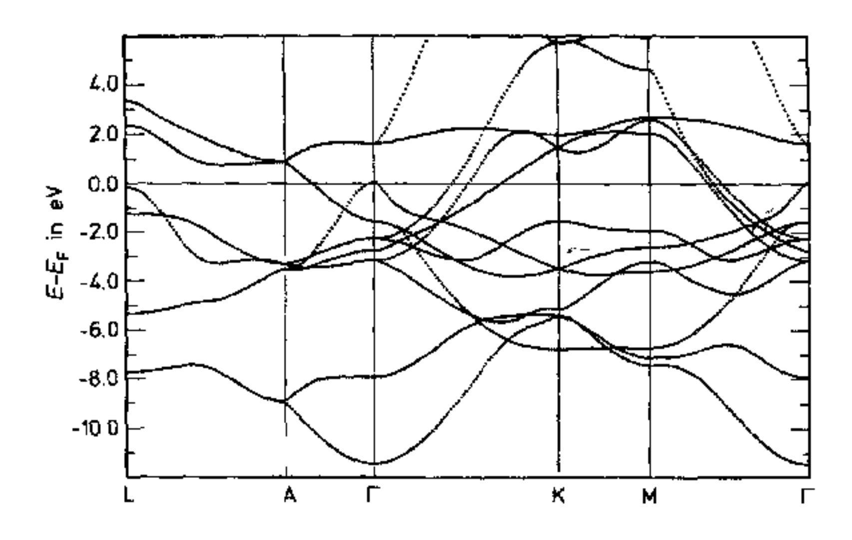


图1-19　由 ASW 方法，利用标量相对论方程得到的 Os 能带结构

现在显然需要用公式表示在最后一步计算中，当包括自旋-轨道耦合项时引入的修正。最满意的办法似乎是(MacDonald 等人，1980)：利用径向函数 $\tilde{g}$ 和 $\tilde{f}$，先将四分量波函数写出为

$$\tilde{\psi} = \begin{pmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} \tag{1-353}$$

·p. 60·

式中 $\tilde{\phi}$ 假设为一纯自旋态，即

$$\tilde{\phi} = \tilde{g} Y_L \chi_S \tag{1-354}$$

其中 $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 和 $\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$。然后利用式(1-334)，得到：

$$\tilde{\chi} = \mathrm{i}\left(\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{x}}{r}\right)\left(-\tilde{f} + \frac{1}{2Mcr}\tilde{g}\,\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L}\right) Y_L \chi_S \tag{1-355}$$

将 Dirac 哈密顿量 H_D[方程(1-328)]作用于波函数 $\tilde{\psi}$[方程(1-353)]，即可得到自旋-轨道修正。计算细节比较麻烦，但却直接了当，给出：

$$H_D \tilde{\psi} = \varepsilon' \tilde{\psi} + H_{SO} \tilde{\psi} \tag{1-356}$$

式中

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{(2Mc)^2} \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \begin{pmatrix} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L}) I \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1-357}$$

这是自旋-轨道耦合算符，它表示在多大程度上波函数 $\tilde{\psi}$ 不再是球势 Dirac 方程真实解。对大多数应用，H_{SO} 矩阵元是在某特定方法的基上计算，然后在变分过程中加到哈密顿矩阵中去。显然这会消除以前自旋简并带的简并。可在 Andersen(1975)的文章中找到技术细节，及在 MacDonald 等(1980)的文章中找到 LAPW 方法中对自旋-轨道耦合的非常清楚

的说明。后者还将他们的结果与全四分量的 RAPW 计算比较，并发现符合极好。因而这种近似处理似乎是完全令人满意的。

·p. 61·

图1-20所示的是 ASW 计算结果，与图1-19比较，说明了自旋-轨道耦合(SO)对 Os 能带结构的作用。在 ASW 方法中，SO 哈密顿量(1-357)包含在矩阵元$\langle s\nu\tilde{L}|\mathscr{H}|\nu' L's'\rangle$中，将和方程(1-268)一起用($s,s'$是自旋指标)。单中心项是主要的，二中心和三中心项会产生小的修正。相当明显的是在 A，Γ，K 和 M 点的费米能附近的 SO 分裂。仔细查看发现，在相应于图1-19和图1-20的两种计算中，费米面是不同的。例如图1-19中，在 Γ 附近能带与费米能交叉，而在图1-20中没有。于是 SO 耦合取消了在无 SO 耦合计算中预言的一个轨道。在表1-1和图1-21中，对 Os 的费米面的实验数据与计算结果作了比较(Schneider，1991)。图1-21显示了费米面与主要的几个 Brillouin 区平面的交截，它是从与图1-20相应的计算推出的(包括 SO 耦合)。如同 Jepsen 等(1975)对该系统的首次计算，我们可再次得出结论，对相对论作用的处理是完全令人满意的。

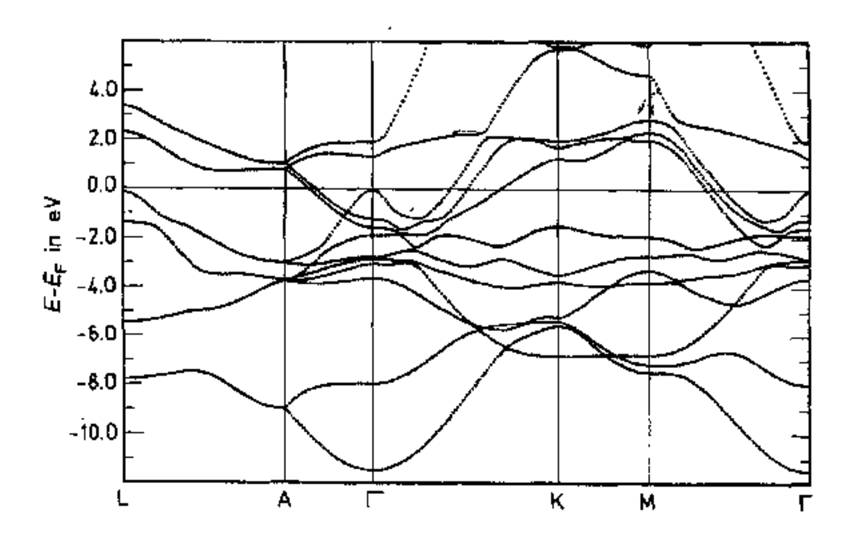


图1-20 与图1-19相同，但现在是自旋-轨道耦合

以对自旋极化能带结构的简短讨论来结束本节。前面，在联系薛定谔方程时曾提及过，在金属磁学领域也遇到过自旋极化。这问题在相对论中的表示看来远比非相对论复杂。

预期的一种方法是从在标量有效势 V 和有效矢势 A_{eff}中运动的电子的 Dirac 方程出发，

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_{eff}\right)+\beta mc^2+V \tag{1-358}$$

·p. 62·

以这种形式出发的新近尝试是 Eschrig 等(1985)以及 Diener 和 Gräfenstein(1989)。但仅在相对论密度泛函理论框架内，才有以完全令人满意的方式推导的有效矢势(Vignale 和 Rasolt，1987，1988)。另一方面，如果只在自旋极化的标量有效势而无任何有效矢势的情况，相对论理论才没有矛盾(见 MacDonald 和 Vosko，1979；Doniach 和 Sommers，1982；

表1-1 Os 费米面，理论计算是依据 ASW 计算得来的，包括自转-轨道耦合，单位为10^2T

方向		S[a]	K[b](exp)
V7h	$[10\bar{1}0]\alpha$	1.7	1.4
	$[11\bar{2}0]\alpha$	2.2	2.2
	$[0001]\alpha$	3.0	2.9
KM8h	$[10\bar{1}0]\delta$	111.1	110.0
	$[11\bar{2}0]\delta$	110.5	109.0
	$[11\bar{2}0]\varepsilon$	69.6	68.0
	$[0001]$	—	—
Γ9c	$[10\bar{1}0]\gamma$	157.9	160.0
	$[11\bar{2}0]\gamma$	165.7	168.0
	$[0001]\gamma$	206.2	205.0
Γ10e	$[10\bar{1}0]\beta$	119.1	124.0
	$[11\bar{2}0]\beta$	129.7	133.0
	$[0001]\beta$	145.9	148.0
	$[0001]\beta$	150.1	153.0

[a] Schneider(1991)、[b] Kamm 和 Anderson(1970).

Cortona 等，1985)。物理上，人们保留交换关联势对电子自旋的耦合，而只放弃对电流，从而也放弃了对轨道磁矩的可能耦合：

$$H_D = c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V + \beta\Sigma_z V_1 \tag{1-359}$$

式中 V 是有效势，它与自旋方向无关，Σ_z 是 Σ[式(1-336)]的 z 分量。V_1可称为有效(交换关联)“磁场”，但在本节开始[式(1-327)后]，我们就要求对它十分谨慎。

这些近似的后果现在(1990)还不知道。Strange 等(1984)首先将方程(1-359)应用于完全自洽的 KKR 能带结构计算，但即使在这一级上，还必须作进一步的近似，原因在于在 Dirac 理论中自旋不是一个好量子数这一事实。对这些因素和结果的充分讨论，可在 Feder 等(1983)一文中找到。不幸的是这也影响标量相对论近似。然而，如果在关子小分量 χ 的方

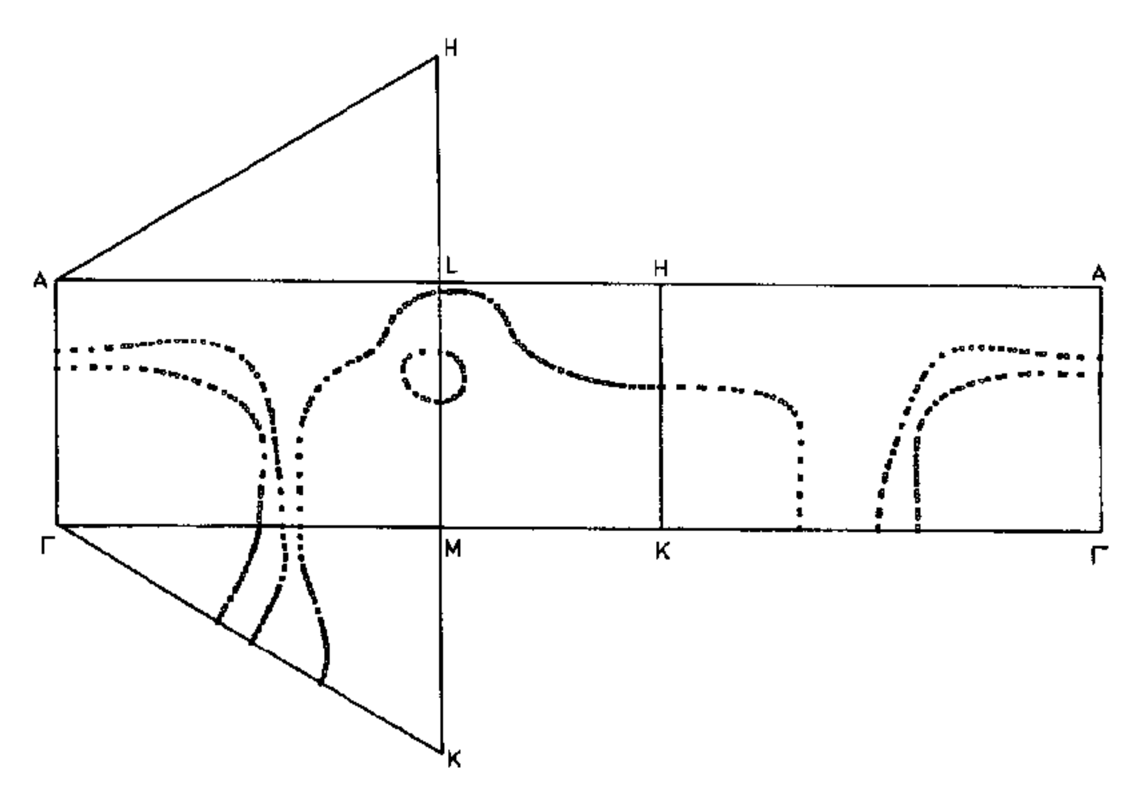


图1-21 由 ASW 计算得出的费米面与主要的几个 Brillouin 区平面的交截

程中，即式(1-334)的第一式，令依赖于自旋的势 V_1 为零，那末自旋极化计算能够完成。在这种情况下，必须采取与以前相同的步骤，推导 $\tilde{g}$ 满足的方程：

·p. 63·

$$-\frac{\hbar}{2M}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\tilde{g}_s}{\mathrm{d}r}\right)+\left[V+sV_1+\frac{\hbar^2}{2M}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\tilde{g}_s-\frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\cdot\frac{\mathrm{d}\tilde{g}_s}{\mathrm{d}r}=\epsilon_s\tilde{g}_s \tag{1-360}$$

式中 $s=\pm1$：$+1$ 为自旋向上，-1 为自旋向下，M[式(1-345)]，$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}$，以及 H_{SO}[式(1-357)]并不包含自旋极化的作用(即 V_1 项)。这当然是在小分量方程中没 V_1 为零的结果。该近似的后果现在也还不知道，但我们相信它们不重要。我们知道必须对每一种自旋方向分别求解标量相对论径向方程。然后，像以前一样处理自旋-轨道矩阵元，产生两自旋空间的耦合，于是在做了这一切后，能带不再以自旋向上和自旋向下来标志。后面的例子，将更清楚地显示解的类型。

1.3 单粒子薛定谔方程的导出：密度泛函理论

1.3.1 概述

本节简要讨论密度泛函理论(DFT)的基础(Hohenberg 和 Kohn，1964；Kohn 和 Sham，1965)。它将复杂的多体问题简化为等效的单粒子问题，因而成为能带理论的核心。读者可参考大量综述文献，如：Von Barth(1983，1984)、Kohn 和 Vashishta(1983)、Williams 和 Von Barth(1983)以及 Callaway 和 March(1984)。

首先在 Born-Oppenheimer 近似下，写出有相互作用的晶体电子哈密顿量的一般形式：

$$H=T+V+U \tag{1-361}$$

其中(用原子单位)：

$$T=-\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \tag{1-362}$$

$$V=\sum_{i=1}^{N}v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_i) \tag{1-363}$$

$$U=\sum_{i,j=1,i\neq j}^{N}v_{\mathrm{el-el}}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j) \tag{1-364}$$

这里

$$v_{\mathrm{el-el}}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)=1/|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$$

T 代表动能，V 是外势，U 为 N-粒子体系的库仑相互作用能。定义电子密度算符：

$$\hat{n}(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i) \tag{1-365}$$

从而得到电子密度：

$$n(\boldsymbol{r})=\langle\Phi|n(\boldsymbol{r})|\Phi\rangle \tag{1-366}$$

其中 $|\Phi\rangle$ 是多体态。

外势由 $\boldsymbol{R}_\mu$ 处的静态离子所产生的势以及可能的其他外场组成。于是

$$v_{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu v_{\text{ion}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\mu) + v_{\text{field}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-367}$$

尽管有很多技巧处理多体问题，但均无精确解。Hohenberg 和 Kohn(1964)确立了电子密度是关键变量，并证明了以下两个定理：

·p. 64·

1. 任何多电子系统的基态总能 E 都是粒子密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的泛函：

$$E[n] = F[n] + \int n(\boldsymbol{r})v_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1-368}$$

其中 $F[n]$ 本身也是 $n(\boldsymbol{r})$ 的泛函，此外则独立于外势。

2. 对任意多电子系统，总能泛函 $E[n]$ 在基态密度下有极小值，此极小值等于基态能。

定理2有重要的实际意义，它引出一个变分原理。为了证明以上定理，我们将借助 Levy 的工作(Levy, 1979, 1982)。Levy 定义一个物理上可观测量 O 的泛函(我们假定下确界存在，对于所考虑的泛函，这是合理的)：

$$O[n] = \inf_{\Phi\rangle \in M(n)} \langle \Phi | O | \Phi \rangle \tag{1-369}$$

通过它克服了 Hohenberg-Kohn 理论只适用于非简并基态的局限。集合 $M(n)$ 包含了所有给出密度 n 的多体波函数。该集合还可以利用某些条件进一步加以限制，比如只挑出那些给出相应于外势或 N 粒子态的基态的波函数。这些条件一般称作 v 可表示性或 N 可表示性。需要注意的是，Levy 的构造不仅是 Hohenberg-Kohn v 可表示的密度假设的自然推广，而且可使我们进行自旋极化系统或相对论的计算(Von Barth, 1983, 1984)。

对一个 N 可表示密度，利用 Levy 泛函构造算符 H, V, 和 $F=T+U$ 的泛函。定理1的正确性直接可以看到(利用(1-365)式和(1-366)式得到(1-368)右边第二项，它是 V 的泛函)。定理2的证明用下述方法得到：用 $|\Phi_0\rangle$、n_0 和 E_0 分别表示基态、基态密度及基态能(或简并情况下任一基态)。$|\boldsymbol{\Phi}_n\rangle$ 可以是产生密度 $n(\boldsymbol{r})$ 并使泛函 $F[n]$，进而 $E[n]$ 取极小的任意态。现在我们来证明，在这种情况下 E_n 和 n 分别等于 E_0 和 n_0。

由于 E_0 被定义为基态能，所以对任意密度 $n(r)$：

$$E[n] \geqslant E_0 \tag{1-370}$$

另外，根据式(1-369)计算基态 $F[n]$，我们得到：

$$F[n_0] = \inf_{|\Phi\rangle} \langle \Phi | T + U | \boldsymbol{\Phi} \rangle \leqslant \langle \boldsymbol{\Phi}_0 | T + U | \boldsymbol{\Phi}_0 \rangle \tag{1-371}$$

两边加上外势的泛函，就有

$$E[n_0] \leqslant E_0 \tag{1-372}$$

表达式(1-370)和(1-372)只有在 $n=n_0$，因而 $E[n]=E[n_0]$ 时才能同时成立，立即可以得到：

$$E[n_0] = E_0 \tag{1-373}$$

我们已阐述了密度泛函理论的基本事实，但仍需设计一种方法才能应用它。这样一种方法由 Kohn 和 Sham(1965)给出，他们利用能量泛涵取极小所包含的变分原理，推导出单粒子薛定谔形式的方程。

·p. 65·

按 Kohn 和 Sham 的做法，我们首先把 $F[n]$ 分成三部分：

$$F[n] = T[n] + \iint n(\boldsymbol{r})v_{\text{el-el}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + E_{\text{xc}}[n] \tag{1-374}$$

它们分别描述动能,Hartree 项,和交换关联能。和 Hartree 积分不同的是,泛函 T 和 E_{xc}的显式一般并不知道。我们暂且不管这个问题,而先用变分原理写出 Euler-Lagrange 方程:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})}+\mu\frac{\delta\left(N-\int n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\right)}{\delta n(\boldsymbol{r})}=0 \tag{1-375}$$

其中 μ 是保证粒子数守恒的 Lagrange 乘子。将式(1-374)代入 Euler-Lagrange 方程,我们得到:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})}+v_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})+2\int v_{\text{el-el}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'+\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})}-\mu=0 \tag{1-376}$$

泛函 $E_{xc}[n]$仍然未知。但考虑到动能项,Kohn 和 Sham 认为,上述方程可看成在外部有效势:

$$v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})=v_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})+2\int v_{\text{el-el}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'+v_{\text{xc}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-377}$$

中运动的,无相互作用粒子的 Euler-Lagrange 方程。这里交换关联势:

$$v_{\text{xc}}(\boldsymbol{r})=\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{1-378}$$

包含了全部多体效应。他们充分利用了这样一个事实:即无相互作用的电子系统允许粒子密度和动能的精确计算:

$$n(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1,\epsilon_i\leqslant E_F}^{N}|\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1-379}$$

$$T_0[n]=-\sum_{i=1,\epsilon_i\leqslant E_F}^{n}\int\phi_i^*(\boldsymbol{r})\,\nabla^2\phi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1-380}$$

注意在式(1-379)中,填充单粒子态 ϕ_i 直到费米能时,实际上我们已引入了费米统计,同时我们假定这些态是归一化的。另外,我们用 T_0表示无相互作用电子的动能,因此部分动能就包含在交换关联能 E_{xc}中,为标记简便,我们使用和式(1-374)中同样的符号。

下面我们来推导前一节中用到的单粒子方程。从式(1-375)出发,用单粒子波函数重新写出 Euler-Lagrange 方程:

$$\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\delta E[n]}{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r})}+\epsilon_i\frac{\delta\left(N-\int n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\right)}{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r})}\right]\delta\phi_i^*=0 \tag{1-381}$$

这里我们引入了每个 ϕ_i 的 Lagrange 乘子。由于波函数相互独立,对于每个 ϕ_i,括号内的表达式必须为0。利用方程(1-377)—(1-380),得到:

$$\frac{\delta T_0[n]}{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r})}+v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\frac{\delta n(\boldsymbol{r})}{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r})}+\epsilon_i\frac{\delta\left(N-\int n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\right)}{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r})}=[-\nabla^2+v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})-\epsilon_i]\phi_i(\boldsymbol{r})=0 \tag{1-382}$$

这个有效单粒子方程常被称为 Kohn-Sham 方程。它是一个单粒子薛定谔方程,外势被依赖于密度的有效势所替代。根据方程(1-379),密度本身依赖于单粒子态 ϕ_i,因此 Kohn-Sham 方程构成了一个自洽场问题。

·p. 66·

Kohn-Sham 方程还使我们得到总能的另一个表述形式。将方程(1-382)乘以 ϕ_i^*,对所有 i 求和,并在全空间积分,就会得到:

$$T_0[n] + \int v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r})\text{d}^3\boldsymbol{r} - \sum_{i=1,\varepsilon_i \leqslant E_F}^{N} \varepsilon_i = 0 \tag{1-383}$$

联合式(1-368)，(1-374)以及(1-377)，则有

$$E[n] = \sum_{i=1,\varepsilon_i \leqslant E_F}^{N} \varepsilon_i - \iint n(\boldsymbol{r})v_{\text{el-el}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')n(\boldsymbol{r}')\text{d}^3\boldsymbol{r}'\text{d}^3\boldsymbol{r} - \int v_{\text{xc}}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r})\text{d}^3\boldsymbol{r} + E_{\text{xc}}[n] \tag{1-384}$$

总能即为本征值的和减去"重复计数"项。

尽管上述密度泛函理论提供了一个方案，将整个多体问题约化成薛定谔型有效单粒子方程，但本征值 ε_i 的物理意义并不清楚。这些本征值经常被成功地用于解释激发谱。但是，我们将看到在有些情况这是有问题的。虽然我们不能确定这缺陷是密度泛函理论的内在问题，还是局域密度近似(将在下面讨论)所导致，这里我们仍给出一些结果，希望能使问题更清楚一些。

我们从 Slater(1971，1972)和 Janak(1978)开始，他们将本征值 ε_i 和轨道 ϕ_i 的占据数变化联系起来：

$$\varepsilon_i = \frac{\partial \widetilde{E}}{\partial n_i} \tag{1-385}$$

这里 $\widetilde{E}$ 表示方程(1-368)所给总能的一个适当推广，即允许分数占据。办法是改写电子密度表达式(1-379)和动能表达式(1-380)为

$$\bar{n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1,\varepsilon_i \leqslant E_F}^{N} n_i |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1-386}$$

$$\widetilde{T}_0(\bar{n}) = -\sum_{i=1,\varepsilon_i \leqslant E_F}^{N} n_i \int \phi_i^*(\boldsymbol{r}) \nabla^2 \phi_i(\boldsymbol{r})\text{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1-387}$$

这里 n_i 在0到1之间变化。需要注意的是，由于推导的不严格，如果最高占据轨道以外的其他轨道不是满的，密度非 N 可表示，也不具有 v 可表示性。在这种情况下，总能量不能通过求解有效单粒子方程获得。该问题可以通过根据费米统计固定占据数，或彻底回到 Mermin(1965)提出的有限温度的密度泛函理论来避免，但这超出了本章的范围。

下面，完全类比方程(1-384)写出 $\widetilde{E}$。将 n_i 因子加到式右边第一项，利用式(1-386)，对式(1-384)微商可证明式(1-385)。方程(1-385)表示：如果第 i 个轨道的占据数有一无穷小变化 δ_{ni}，那么系统总能将变化 $\varepsilon_i\delta_{ni}$。但是由于两方面的原因，这仍然没有完全澄清 ε_i 和系统激发能的联系。第一，真正的激发涉及所有电子，因此激发能不简单对应于总能的一阶导数，而是对应整个 Taylor 级数(假设它收敛)：

·p. 67·

$$E(n_i + \Delta n_i) = \widetilde{E}(n_i) + (\delta\widetilde{E}/\delta n_i)\triangle n_i + \frac{1}{2}(\delta^2\widetilde{E}/\delta n_i^2)(\Delta n_i)^2 + \cdots \tag{1-388}$$

相应于弛豫的二阶和高阶导数项的重要性主要依赖于激发前电子状态密度的局域化。对非局域的连续态应该不太重要。第二，在方程(1-387)之后所讨论的复杂问题的严重性难以估计。

对同一问题，Von Barth(1983，1984)做了略有不同的论述。他把电子气看作是均匀的、有相互作用的，其准粒子激发谱可以形式地从 Dyson 方程得到，并可以用依赖于能量和动量的自能(一般为复数)来表示：

$$\tilde{\varepsilon}(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{k}^2 + \sum(\boldsymbol{k},\tilde{\varepsilon}(\boldsymbol{k})) \tag{1-389}$$

另一方面，用密度泛函理论计算电子气能级，会涉及一个独立于 $\boldsymbol{k}$ 的有效势，此有效势给出的自由电子色散曲线有一常数平移。由于密度泛函理论正确描述了费米能级 E_F(Kohn 和 Sham，1965；Kohn 和 Vashishta，1983)，我们可以得出结论：

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{k}^2 + \sum(k_F,E(k_F)) \tag{1-390}$$

从这两个色散关系的比较可以看出，如果自能依赖于 $\boldsymbol{k}$ 和能量的变化比较小，在费米能附近，密度泛函理论给出的能带结构是相当准确的。上述条件对大部分常规金属，就像将在1.4节中讨论的，一般是满足的，但对于一大类重费米子系统则不满足。自能值相对于它在 k_F 和 E_F 处取值的偏离，可以用有效质量 m^* 来表征，m^* 由以下关系所定义：

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1 - \dfrac{\partial \sum(\boldsymbol{k},\omega)}{\partial \omega}}{1 + \dfrac{m}{k_F}\dfrac{\partial \sum(\boldsymbol{k},\omega)}{\partial \boldsymbol{k}}} \tag{1-391}$$

在重费米子系统中，m^* 可以大到电子质量的几百倍(评述文章可参阅 Fulde 等，1988；Grewe 和 Steglich，1990)。

总结前面的讨论可以这样说，把计算得到的本征值解释为激发能不会有太大问题，但慎重还是必要的。严格说来，以上观点不仅适用于密度泛函理论，也在很大程度上适用于为了计算实际可行而采用的局域密度近似。在讨论局域密度近似之前，我们还是先把密度泛函理论推广应用到磁学系统。

1.3.2 自旋极化

von Barth 和 Hedin(1972)与 Rajagopal 和 Callaway(1973)首先将密度泛函理论推广到自旋极化情形。他们用矩阵代替单变量来表示密度和外势。基本的证明因和前一节类似而从略，只把注意力集中在自旋密度泛函理论的特有方面。

•p. 68•

回顾1.2.5节，在磁性材料理论的最简形式中，我们把波函数用两旋量 χ_+ 和 χ_- 来标记。这样的二元旋量函数要求哈密顿量为2×2矩阵，它也可以写成代表动能，外势，电子库仑作用能的三部分，矩阵元为

$$T_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \tag{1-392}$$

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} v_{\alpha}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}_i) \tag{1-393}$$

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{i,j=1,i\neq j}^{N} v_{\text{el-el}}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \tag{1-394}$$

α 和 β 是自旋指标。和上一小节的相应方程相比较，可以看出，只有外势式(1-393)需要特别注意。另外，如果把电子密度算符式(1-365)的定义推广为

$$\hat{n}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \delta_{\alpha\beta}\sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) \tag{1-395}$$

那么可以像在式(1-366)那样得出电子密度，只是多体态现在由旋量函数给出。更进一步，

我们也讨论自旋态不能用单一的，整体的量子化方向所描述的情况。根据量子力学定律，由密度算符 $\rho_{\alpha\beta}$取代旋量函数来描述这样的混合态。电子密度由下式给出：

$$n(\boldsymbol{r}) = \mathrm{Tr}\langle\rho\hat{n}(\boldsymbol{r})\rangle \tag{1-396}$$

其中 Tr 表示（矩阵的）迹。要完整描述巡游磁学系统的态，除了电子密度还需要自旋密度。定义2×2矩阵：

$$\tilde{n}(\boldsymbol{r}) = \langle\rho\hat{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{r})\rangle \tag{1-397}$$

该矩阵经常称作密度矩阵，但不要和用 ρ 表示的密度算符混淆。一般地，$\tilde{n}(\boldsymbol{r})$不是对角化的，但可以局域对角化，这时本征值的差给出自旋密度（参考 Sticht 等，1989，或 Vignale 和 Rasolt，1987，1988，后者公式略有不同）。

显然，推广的 Levy 泛函依赖于全密度矩阵，因此，定义式：

$$O[\tilde{n}] = \inf_{\rho\in M(n)} \mathrm{Tr}\langle\rho O\rangle \tag{1-398}$$

是式(1-369)所给泛函的直接推广，惟--的差别是在约束条件下寻找下界的范围，现在要对所有能给出所需密度矩阵 $\tilde{n}$ 的密度算符 ρ。

现在可以建立总能表达式并进而推导单粒子方程。用

$$E[\tilde{n}] = F[\tilde{n}] + V[\tilde{n}] \tag{1-399}$$

代替式(1-368)，这里

$$\begin{aligned} V[\tilde{n}] &= \inf_{\rho\in M(\tilde{n})} \mathrm{Tr}\langle\rho V\rangle = \inf_{\rho\in M(\tilde{n})} \mathrm{Tr}\sum_{\beta}\int\sum_{i=1}^{N} v_{\alpha\beta}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_i)\rho_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N)\cdot \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \\ &= \inf_{\rho\in M(\tilde{n})} \mathrm{Tr}\sum_{\beta}\int\sum_{i=1}^{N} v_{\alpha\beta}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\cdot\rho_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \\ &= \sum_{\alpha\beta}\int v_{\alpha}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})\tilde{n}_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{1-400}$$

·p. 69·

正如已经指出，得益于前一小节 Hohenberg-Kohn 定理证明的普遍性，我们可以直接进行单粒子方程的推导。但需要指出，现在总能的变分性质适用于密度矩阵的所有分量。因而根据定义

$$F[\tilde{n}] = T_0[\tilde{n}] + \iint n(\boldsymbol{r})v_{\mathrm{el-el}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + E_{\mathrm{xc}}[\tilde{n}] \tag{1-401}$$

可以得到有效势的矩阵形式：

$$v_{\alpha\beta}^{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta(E[\tilde{n}]-T_0[\tilde{n}])}{\delta\tilde{n}_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r})} = v_{\alpha\beta}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}) + 2\delta_{\alpha\beta}\int v_{\mathrm{el-el}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' + v_{\alpha\beta}^{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-402}$$

其中

$$v_{\alpha\beta}^{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[\tilde{n}]}{\delta\tilde{n}_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r})} \tag{1-403}$$

是交换关联势。Kobn-Sham 假设独立粒子在有效势中运动的思想可用来对密度矩阵和动能进行推广：

$$\tilde{n}_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1,\epsilon_{i\alpha},\epsilon_{i\beta}\leqslant E_{\mathrm{F}}}^{n} \phi_{i\beta}(\boldsymbol{r})\phi_{i\alpha}^{*}(\boldsymbol{r}) \tag{1-404}$$

$$T_0[\tilde{n}] = -\sum_{\alpha}\sum_{i=1,\epsilon_{i\alpha}\leqslant E_{\mathrm{F}}}^{N}\int\phi_{i\alpha}^{*}(\boldsymbol{r})\nabla^2\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1-405}$$

其中费米能由

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{i=1,\varepsilon_{i\alpha}\leqslant E_{\mathrm{F}}}^{N} |\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1-406}$$

决定。

最后，推广的 Euler-Lagrange 方程为

$$\sum_{i=1}^{N} \sum_{\beta} \left\{ \frac{\delta E[\tilde{n}]}{\delta \phi_{i\beta}^{*}(\boldsymbol{r})} + \varepsilon_{i\beta} \frac{\delta\left(N - \int n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\right)}{\delta \phi_{i\beta}^{*}(\boldsymbol{r})} \right\} \delta \phi_{i\beta}^{*} = 0 \tag{1-407}$$

这里 $\varepsilon_{i\beta}$仍保证粒子数守恒。因为单粒子轨道 $\phi_{i\beta}$相互独立，所以

$$\sum_{\beta} [-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + v_{\alpha\beta}^{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r}) - \varepsilon_{i\alpha}\delta_{\alpha\beta}] \phi_{i\beta}(\boldsymbol{r}) = 0, \alpha = 1,2 \tag{1-408}$$

作为态混合的结果，可以假设关于自旋向上和自旋向下旋量函数分量不再有分立的方程，而是耦合的两个方程。不过对于本章所处理的大多数情况，交换关联势 $v_{\alpha\beta}^{\mathrm{eff}}(\hat{r})$是对角的。

下面给出类似于(1-384)的总能表达式以结束本小节：

$$E[\tilde{n}] = \sum_{\alpha} \sum_{i=1,\varepsilon_{i\alpha}\leqslant E_{\mathrm{F}}}^{N} \varepsilon_{i\alpha} - \iint n(\boldsymbol{r}) v_{\mathrm{el-el}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') n(\boldsymbol{r}') \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} - \sum_{\alpha\beta} \int v_{\alpha\beta}^{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \tilde{n}_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + E_{\mathrm{xc}}[\tilde{n}] \tag{1-409}$$

1.3.3 局域密度近似(LDA)

前面各小节的论述完全是理论性的，而不涉及实际应用。现在来看一种处理交换关联泛函的准确有用的近似方法，这就是局域密度近似(LDA)。均匀的有相互作用的电子气的交换关联势取以下形式：

·p. 70·

$$E_{\mathrm{xc}}[n] = \int n(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{\mathrm{xc}}(n(\boldsymbol{r})) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1-410}$$

这里 ε 不要当作本征值，$\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n)$是密度的函数而不是泛函。式(1-410)可以看作是把非均匀电子系统分成小的“盒子”，位于 $\boldsymbol{r}$ 处的“盒子”包容着密度为 $n(\boldsymbol{r})$的均匀并有相互作用的电子气。

从式(1-378)和(1-410)来推导交换关联势：

$$v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n} \{ n\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n) \} \right]_{n=n(\boldsymbol{r})} \tag{1-411}$$

局域密度近似可以很容易地推广到自旋极化情形。设密度矩阵的本征值为 $n_{\uparrow}(\boldsymbol{r})$和 $n_{\downarrow}(\boldsymbol{r})$，交换关联能可以写成(von Barth 和 Hedin，1972)

$$E_{\mathrm{xc}}[\tilde{n}] = \int n(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{\mathrm{xc}}(n_{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n_{\downarrow}(\boldsymbol{r})) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1-412}$$

因此，交换关联势取以下形式：

$$v_{\alpha}^{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} \{ n\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \} \right]_{n_{\uparrow}=n_{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n_{\downarrow}=n_{\downarrow}(\boldsymbol{r})} \tag{1-413}$$

其中 $\alpha=\uparrow$ 或 $\downarrow$。

为简便下面只处理铁磁和简单反铁磁系统。显然，这时密度矩阵是对角化的(更一般的情况见 Sticht 等，1989)。

为了得到交换关联能密度 $\varepsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow)$ 的显式，我们先忽略关联能，从自旋极化电子气的 Hartree-Fock 近似开始(von Barth 和 Hedin，1972)。在原子单位下(见1.2.2节)，

$$\varepsilon_x(n_\uparrow, n_\downarrow) = -6\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{n}(n_\uparrow^{4/3} + n_\downarrow^{4/3}) \tag{1-414}$$

这里密度 $n = n_\uparrow + n_\downarrow$。

这只是交换能密度，还必须加上关联项 $\varepsilon_c(n_\uparrow, n_\downarrow)$，因此，

$$\varepsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow) = \varepsilon_x(n_\uparrow, n_\downarrow) + \varepsilon_c(n_\uparrow, n_\downarrow) \tag{1-415}$$

对于均匀但有相互作用的电子气，总能及 ε_c 只是近似已知，但它在数值上达到的精度使式(1-412)成为极有用的近似。不同的作者，数值结果有不同的参数化方法。下面给出 Moruzzi 等(1978)的方法，它包含了 Singwi 等(1970)，Hedin 和 Lundquist(1971)，von Barth 和 Hedin(1972)等的工作。也有使用其他方法，如基于 Ceperley 和 Alder(1980)的 Monte-Carlo 计算的 Vosko 等(1980)的方法，以及推广到相对论情况的 Rajagopal(1980)，MacDonald 和 Vosko(1979)，Ramana(1972)和 Rajagopal(1983)。

下面简述 LDA 的实现过程：首先写出

$$\varepsilon_x(n_\uparrow, n_\downarrow) = \varepsilon_x^P(r_S) + (\varepsilon_x^F(r_S) - \varepsilon_x^P(r_S))f(n_\uparrow, n_\downarrow) \tag{1-416}$$

$$\varepsilon_c(n_\uparrow, n_\downarrow) = \varepsilon_c^P(r_S) + (\varepsilon_c^F(r_S) - \varepsilon_c^P(r_S))f(n_\uparrow, n_\downarrow) \tag{1-417}$$

其中函数 f 由

$$f(n_\uparrow, n_\downarrow) = \frac{1}{2^{4/3} - 2}\left[\left(\frac{2n_\uparrow}{n}\right)^{4/3} + \left(\frac{2n_\downarrow}{n}\right)^{4/3} - 2\right] \tag{1-418}$$

·p. 71·

给出，$n = n_\uparrow + n_\downarrow$。当自旋极化为0，即 $n_\uparrow = n_\downarrow = n/2$ 时，$f = 0$。(1-416)式中描述交换作用的函数是

$$\varepsilon_x^P(r_S) = -\frac{\varepsilon_x^0}{r_S} \tag{1-419}$$

$$\varepsilon_x^0 = \frac{3}{2\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} = 0.91633\text{Ry}$$

$$\varepsilon_x^P(r_S) = 2^{1/3}\varepsilon_x^P(r_S) \tag{1-420}$$

它们给出的就是 Hartree-Fock 的结果。定义一个和电子密度相关的量 r_S：

$$\frac{4\pi}{3}r_S^3 a_0^3 = \frac{1}{n} \tag{1-421}$$

a_0 是玻尔半径。关联作用由下列函数描述：

$$\varepsilon_c^P(r_S) = -c_P F\left(\frac{r_S}{r_P}\right) \tag{1-422}$$

$$\varepsilon_c^P(r_S) = -c_F F\left(\frac{r_S}{r_F}\right) \tag{1-423}$$

其中，$F(z)$ 定义为

$$F(z) = (1 + z^3)\ln\left(1 + \frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \tag{1-424}$$

关联能进一步由下列参数描述(von Barth 和 Hedin，1972)：

$$c_P = 0.0504, r_P = 30, c_F = 0.0254, r_F = 75 \tag{1-425}$$

或(Moruzzi 等,1978)

$$c_{P} = 0.045, \quad r_{P} = 21, c_{F} = \frac{c_{P}}{2} = 0.025, r_{F} = 2^{4/3} r_{P} = 52.91668 \tag{1-426}$$

式(1-426)给出的 c_F 和 c_P,r_F 和 r_P 的关系是来自于 RPA 标度。

利用以上这些方程,交换关联势可以从式(1-413)算出:

$$v_{a}^{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \left[\frac{4}{3}\varepsilon_{x}^{P}(r_{S}) + \gamma(\varepsilon_{c}^{F}(r_{S}) - \varepsilon_{c}^{P}(r_{S}))\right]\left(\frac{2n_{a}}{n}\right)^{1/3} + \mu_{c}^{P}(r_{S})$$
$$- \gamma(\varepsilon_{c}^{F}(r_{S}) - \varepsilon_{c}^{P}(r_{S})) + \left[\mu_{c}^{F}(r_{S}) - \mu_{c}^{P}(r_{S}) - \frac{4}{3}(\varepsilon_{c}^{F}(r_{S}) - \varepsilon_{c}^{P}(r_{S}))\right] \cdot f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \tag{1-427}$$

其中

$$\mu_{c}^{P}(r_{S}) = - c_{P}\ln\left(1 + \frac{r_{P}}{r_{S}}\right) \tag{1-428}$$

$$\mu_{c}^{F}(r_{S}) = c_{F}\ln\left(1 + \frac{r_{F}}{r_{S}}\right) \tag{1-429}$$

$$\gamma = \frac{4}{3}\frac{1}{2^{1/3} - 1} \tag{1-430}$$

有效势的具体化到此完成。局域密度近似在密度或密度矩阵分别为常量的极限情况是精确的。另外,我们预期它也很好地适用于缓变密度的情况,而对像原子这种密度强依赖于位置的真实系统则不然。但事实并非如此,经验表明,对大量真实的体系,该近似非常适用。

尽管 LDA 取得成功,还是有很多的尝试去改进它,最初的尝试来自 Kohn 和 Sham 他们自己。就像 von Weizsäcker 对 Thomas-费米理论的修正一样,他们建议给交换关联能加一梯度修正项。然而,沿着这个方向的尝试不成功,利用上面简单的近似在很多情况下所获良好的符合反而变坏,不成功的原因很可能在于到目前为止所提出的梯度展开都是不收敛的。

•p. 72•

为什么 LDA 如此有效?这个问题依然存在,下节将看到有关的例子。这个问题引起了很多的注意,尤其是在探讨交换关联势和交换关联空穴的空间形式时,这方面的例子包括 Gunnarrson 和 Lundquist(1976),Kohn 和 Vashishta(1983),以及 Callaway 和 March(1984)等人的工作。这里没有足够的篇幅讨论任何数学细节,建议读者去看1.4.2.2节结尾处关于实验和理论数据比较的定性讨论。关于密度泛函理论和近似方法改进的理论研究仍在进行。

1.4 专题研究选编

前两节覆盖的两大领域结合起来,既给出了计算方案也给出一组可解释参数,因面能够弄清固体的很多物理性质间的相互关系。我们试图揭示这些关系,但我们不可能面面俱到,并且也不是所有的方面都已认识清楚。我们仍期望描绘一个物理图像,帮助理解金属和金属化合物的部分性质。

我们不去分别考虑在元素周期表上的构成自然界的上百种基本构件，它们使物质的物理性质千差万别，而是假定读者熟悉元素周期表的结构和成因，也了解不同元素化学性质差别的原因。实际上，我们将把注意限于单质金属(1.4.1节和1.4.2节)而对金属化合物只作简要讨论(1.4.3节和1.4.4节)；对于前者我们将区分简单金属和过渡金属。Williams和 von Barth(1983)以前在这方面有过评述。

1.4.1 非磁性单质材料

1.4.1.1 能带结构

简单金属

在1.2.2.1节我们提到一个令人惶惑的事实，即简单金属的电导率、热导率以及热容这些金属性质可以从实验上理解成价电子是服从费米分布、在金属中自由运动、不受母体离子所影响的无相互作用的粒子。实际上，我们证明了这些离子的作用只导致可用赝势概念来解释的平面波基的弱傅里叶系数(1.2.2.2节)。能带结构基本类似于那些“空晶格”的带结构，f.c.c.的由图1-4给出，b.c.c.的由图1-5给出。但能量必须在正确的晶格常数下重新标度。比如，对铝稍加考查，我们知道它是 f.c.c.结构，晶格常数为7.6a.u.。因此在 $\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ 的 X 点，最低(双重简并)状态能量值为 $(4\pi/a)^2=9.3\text{eV}$，费米能约为11.6eV(按图1-4的坐标，约在20eV 处，即有3个价电子)。

·p.73·

Al 的自洽的能带结构如图1-22所示；它是由 Moruzzi 等(1978)，或者说由 ASW 方法(符号 ASW 在本节中频繁使用，以便于迅速对照)基于交换关联的局域密度近似而得到的。我们看到简并在布里渊区的边界消除了，比如 L 和 X 点，最简形式的赝势概念对进一步解释这个能带结构是极有用处的。然而，我们不按历史上的方法(Heine 和 Abarenkov，1964)，通过(经验)赝势来构造 Al 的能带，而是根据图1-22所提供的信息来估计相关的傅里叶分量 $V(\boldsymbol{K})$ 的大小，这里 $V(\boldsymbol{K})$ 由方程(1-56)所定义，其中的 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 由赝势替代。首先来看 X 点，注意到空晶格的简并态是

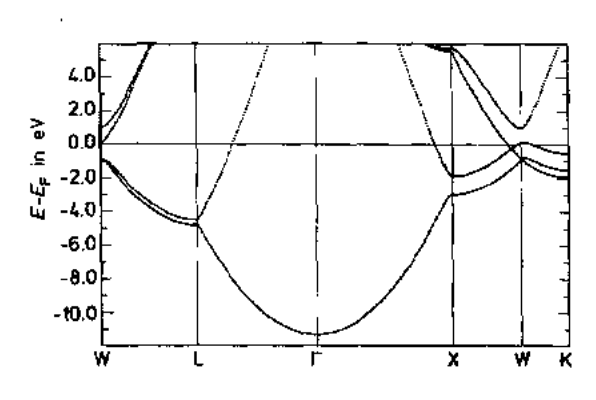


图1-22 ASW 方法计算出的 Al 的能带结构

$$\varepsilon_{\mathrm{X}}^{(1)}=\boldsymbol{k}_{\mathrm{X}}^{2},\varepsilon_{\mathrm{X}}^{(2)}=(\boldsymbol{k}_{\mathrm{X}}+\boldsymbol{K}_{1})^{2} \tag{1-431}$$

其中

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{X}}=\frac{2\pi}{a}(1,0,0) \tag{1-432}$$

$$\boldsymbol{K}_{1}=\frac{2\pi}{a}(-2,0,0) \tag{1-433}$$

只用方程(1-52)中的两个平面波，即

$$\psi_{kX}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}(a_0 e^{ik_X \cdot r} + a_1 e^{i(k_X + K_1) \cdot r}) \tag{1-434}$$

做最简单的展开。方程(1-54)的久期行列式于是简化为

$$\begin{vmatrix} \boldsymbol{k}_X^2 - \varepsilon & V(\boldsymbol{K}_1) \\ V(\boldsymbol{K}_1) & (\boldsymbol{k}_X + \boldsymbol{K}_1)^2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{1-435}$$

从而给出：

$$\varepsilon_X = \boldsymbol{k}_X^2 \pm V(\boldsymbol{K}_1) \tag{1-436}$$

因此，赝势在自由电子能带结构里开了一个大小为

$$\varepsilon_X^{gap} = 2|V(K_1)| \tag{1-437}$$

的带隙。X 点的带隙大约为 1eV，所以傅里叶分量的振幅约为 0.5eV[和 Heine 与 Abarenkov(1964)的结果相符合]。同理，可在 L 点的带隙得到稍小的另一傅里叶分量值 $|V(\boldsymbol{K}_2)|$，其 $\boldsymbol{K}_2$坐标为$\frac{2\pi}{a}(1,1,1)$。这些数值和 Al 的费米能11eV 相比为小量，所以能带结构 ε_k，以及它通过方程(1-47)所定义的态密度，在很好的近似上是类自由电子的(NFE)。如果我们利用式(1-56)中的离子势，根据第一原理计算 $V(\boldsymbol{K}_1)$，会得到 -5eV 的数值，显然这对价电子是不合适的。

•p. 74•

NFE 行为已为研究费米面的实验观测到，这里我们不想对这个使人极感兴趣的问题做深入讨论，有兴趣的读者可以在 Pettifor(1984)的文章中找到简洁的处理，更详尽则可参考 Harrison(1966)，Heine 和 Weaire(1970)，以及 Kittel(1986)。输运性质和空穴及有效质量概念的讨论也可在后者找到。但我们还是想把计算得到的能带和实验数据作一对比，实验数据就是有关 Cu 的图1-9中所展示的那种角分辨光电子发射(ARUPS)数据。对于 Al，实验的能带结构是 Levinson 等(1983)用 ARUPS 得到的，他们把测量结果同 Singhal 和 Callaway(1977)的计算做了比较。他们的部分结果如图1-23所示。可以看到，整体而言实验和计算符合相当好，只是从 X 点到 W 点[图1-23(b)]，用较高的能量分辨来观察，情况并不尽然。所以谨慎一词是对的。

由于在光电子发射实验中，费米能级以下的电子被光激发到费米能级以上的态，所以严格说来，所测量的不是基态性质而是激发态性质，或者说，准粒子性质。这些准粒子和基态的电子可能会有所不同，我们提醒读者注意1.3.1节结尾处相关的讨论。

现在回到简单金属，根据 Pettifor(1984)的工作，在图1-24中列出由 Moruzzi 等(1978)用第一原理 KKR 算出的态密度 $N(\varepsilon)$。可以看到同周期的 Na，Mg 和 Al 以及同族的 Al，Ga 和 In 均为好的 NFE 金属，因为对比由式(1-47)得出的自由电子的态密度：

$$N(\varepsilon) = \frac{3}{2}\frac{Z_v}{E_F^{3/2}}\sqrt{\varepsilon} \tag{1-438}$$

它们的态密度只有小的扰动，上式中 Z_v 是价电子数，E_F 是费米能。

•p. 75•

但是 Li 和 Be 却和平方根特性有很大的偏离。这是因为 Li 和 Be 没有 p 芯电子，因而不存在$2p$ 价电子的排斥赝势。当然，2s 电子的排斥赝势是有的，这是一个非局域赝势(如果选用这个词)的例子(1.2.2.3节)。p电子所感受到的势的傅里叶分量因而较大，导致很

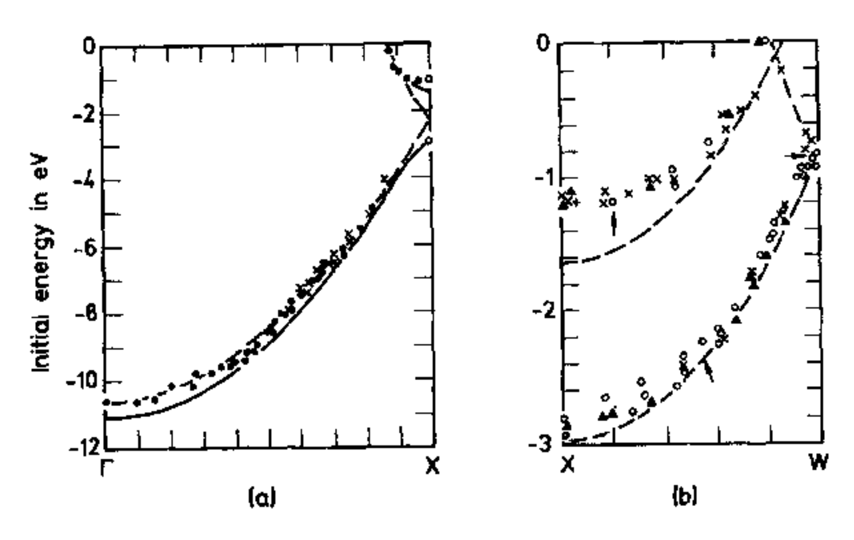


图1-23　Levinson 等(1983)由 ARUPS 得到的 Al 的实验能带结构与 Singhal 和 Callaway(1977)的计算的比较。(a)Γ 点到 X 点的能带：实线代表 Singhal 和 Callaway 的计算，虚线表示有效质量 $m^*=1.1m$ 的自由电子计算；(b)X 点到 W 点的能带：虚线是 Singhal 和 Callaway 的计算

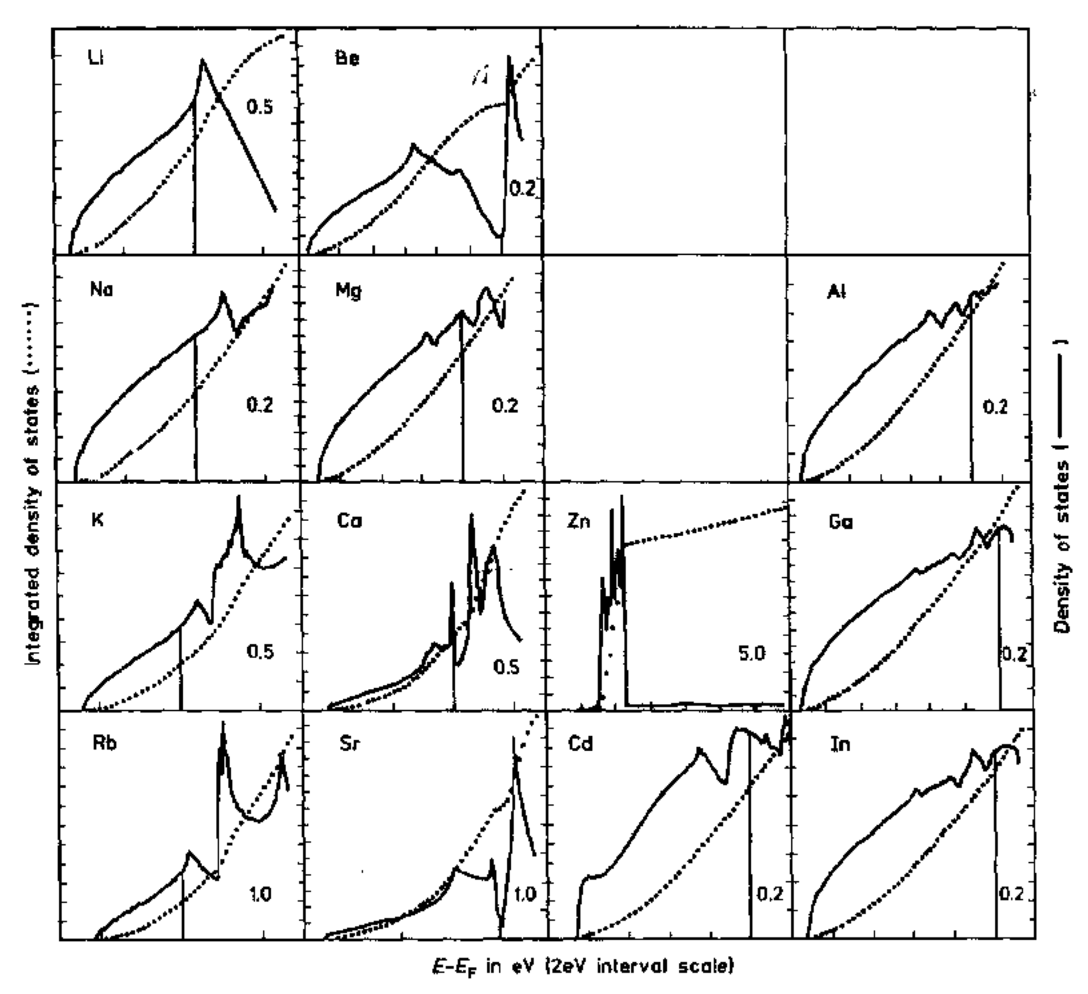


图1-24　从 Moruzzi 等(1978)的工作中选列的简单金属的态密度，竖线标出了费米能位置

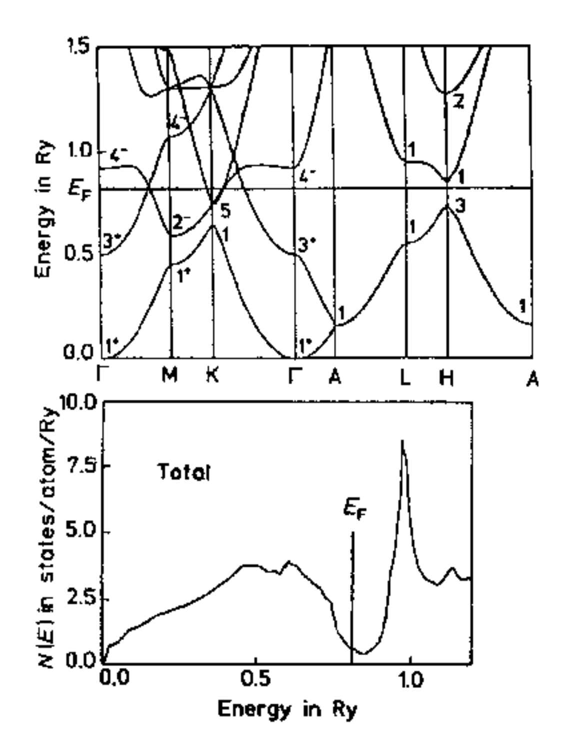


图1-25　Be 的能带结构和态密度，由 h. c. p. 结构计算得出[经许可由 Phys. Rev. B 28, Chou, M. Y., Lam, P. K., Cohen, M. L. (1983), Ab initio study of structural and electronic properties of beryllium, p. 4179, 重印]

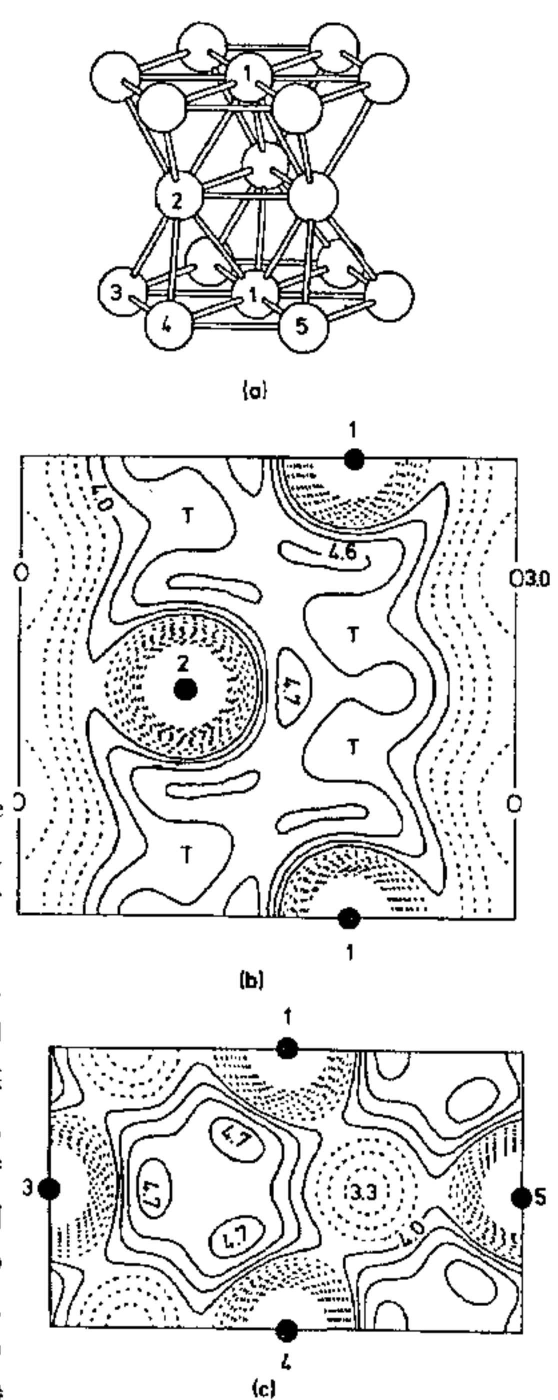


图1-26　(a) h. c. p. 结构的球-棍模型。Be 的价电子密度；(b)[11$\bar{2}$0]面的等值线图；(c)[0001]面的等值线图(又见正文)

大的带隙；我们再对 Be 做更仔细的分析。Be 的能带结构，如图1-25所示，由 Chou 等人(1983)用保模赝势和正确的 h. c. p. 结构计算得到，在 Moruzzi 等(1978)的计算里，h. c. p. 系统被当作 f. c. c. 结构来处理。我们看到，能带底部像自由电子，但在费米能 E_F 处，即 p 态位置，出现大的带隙。图1-25中所示的态密度和图1-24对 Be f. c. c. 的描述非常相似。事实上，可以看到 Brillouin 区不同方向的带隙几乎大到在费米能 E_F 处使态密度出现间断，从而导致半导体性质。Chou 等人(1983)还画出了有趣的电荷密度图，复制成图1-26，图中的两个平面由结构模型中原子位置处的数字来确定。电荷密度小于4.0等值线用虚线表示，大于4.0的则用实线。这个图清楚地显示了它对于(均匀)自由电子分布的偏离，电荷密度均匀分布时给出每元胞体积4个电子

(h. c. p. 含两个原子，每个有两个价电子）。有关 Be 的近代 X 射线衍射研究可用来同计算得到的电荷密度作比较；这类研究是有的，但似乎没有发表(Chou 等，1983)。

·p. 76·

·p. 77·

较重的碱金属 K 和 Rb 以及碱土金属 Ca 和 Sr，其占据带受到刚好在费米能级 E_F 之上的3d 或4d 态的影响，因此 d 态混入占据态中，导致对近自由电子行为的偏离，这个效应对 Sr 非常强，以致 d 带杂化的底部移到 E_F 以下，并且几乎像 Be 一样造成一个带隙。理论上，只需0. 3GPa 的压强就可将 Sr 转变成半导体，这和实验数据(Jan 和 Skriver，1981)符合得也不错。近来对 Ba 的(Chen 等，1988b)计算也证实了5d 带和费米能级的接近，以及由此产生对于 NFE 特性的严重偏离，并导致有趣的压力诱导 b. c. c. -h. c. p. 相变(见1. 4. 1. 2节)。另一方面，与 d 带全空的 K，Ca，Rb，Sr 不同，Ⅱ B 族元素 Zn 和 Cd 的价带因受填满 d 带的影响而严重扭曲。图1-24说明，并不是所有的简单金属都表现 NFE 行为，尤其是对于过渡金属两侧的 Li，Be 及 Ⅱ 族元素更应当注意(Pettifor，1984)。

过渡金属

过渡金属以部分填充的 d 带为特征，在周期表的 Ⅱ 族元素之间，从左到右 d 带越来越满。在零级近似下，这些能带可以由紧束缚近似来描述(1. 2. 4. 1节)(比如 Pettifor，1984)，但是我们愿意利用第一原理计算来讨论，就像 Moruzzi 等人(1978)的计算或为本章而做的 ASW 计算那样。为了认出 d 带的“踪迹”，我们用图1-12中的正则能带来补充这些讨论。

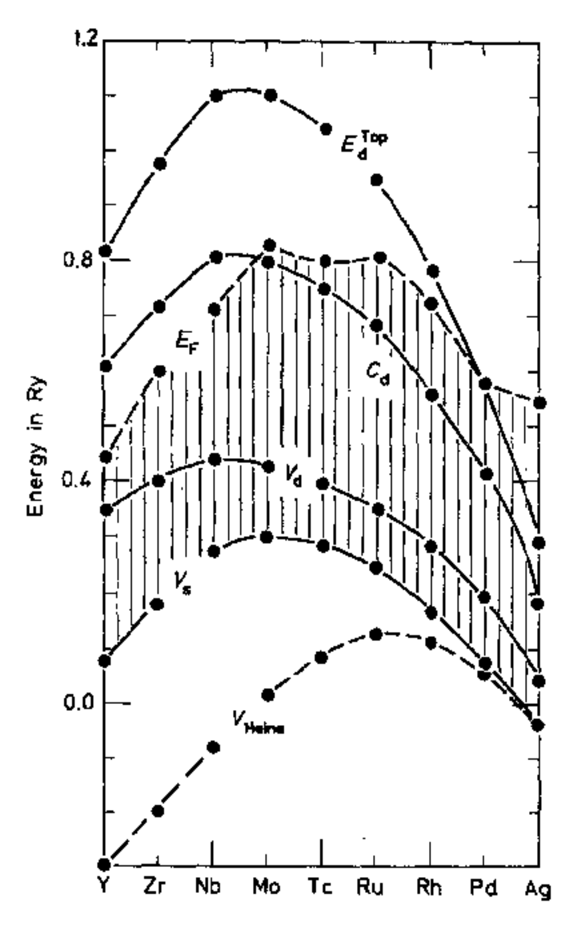


图1-27　4d 过渡金属的能带参数：费米能 E_F；d 带的顶、中心和底 E_d^{Top}，C_d 和 V_d；s 带底 V_s 以及 Heine 幂次律 V_{Heine}

·p. 78·

过渡金属能带结构的粗略特征不难描述为：从左到右，d 态不断被填充。开始时能带略微展宽，能量升高，后来能量降低，能带变窄。图1-27描绘出4d 过渡金属的最重要的能带参数的变化趋势。该图是受了 Pettifor(1977a，b)的一个图的启发，并和它有很大的相似性，但细节并不相同，因为我们用了充分杂化的、自洽的标量相对论的 ASW 计算所得的参数，并且能带参数的定义也稍有不同。s 带底由 V_s 标记，如1. 2. 4. 6节中所释，它是 Bessel 函数能量，并且和能带中最低的 Γ_1态非常接近。V_d 是 d 带底，它是自洽势下成键态(零对数微商)的能量。C_d 是 d 带中心，和 LMTO 理论(1. 2. 4. 5节)中对应的量非常相近，但在此处它是 Hankel 函数能量(1. 2. 4. 6节)。E_F 代表费米能，E_d^{Top} 为 d 带顶，它是自洽

势下反键态的能量，略高于 Pettifor(1977a,b)分析中的相应能带参数。V_d 和 E_d^{top} 是从所谓 Wigner-Seitz(1955)边界条件所得的能量。3d 和5d 序列的趋势和4d 大致相同。不过，3d 电子由于其径向波函数更为紧缩而且少一个节点，因而能带更窄；而5d 电子则由于径向波函数交叠更多而且比4d 电子多一个节点，因而能带稍宽。

·p. 79·

·p. 80·

图1-27中显而易见的抛物线走向可作如下解释：在左边，成键态被占据，电荷在两原子之间积聚，因而远离原子核。结果晶格收缩能带抬高。显然，平衡 Wigner-Seitz(或原子)半径 S，应反映这一特征，事实的确如此，如 V_{Heine}曲线所示。根据 Heine(1967)幂次律，它是一个自

$$V_{Heine} = 常数 + C/S^5 \qquad (1\text{-}439)$$

给出的能量，其中的常数和 C 可任意选择，使曲线和图1-27平滑地拟合。在序列的中部，进而到右侧，非键态和反键态依次被占据。由于对核电荷的屏蔽很弱，核把电子向自己拉近，这使 d 态能量降低，交叠减少因而能带变窄，同时，晶格膨胀。能带结构和物质结合性质的这种密切联系在下一小节将进一步分析。至于费米能 E_F 显示抛物特性，是因它随 d 带的填充而升高，然后由于 d 带中心的降低而降低。

图1-28绘出了三类过渡金属的小部分能带结构。同图1-27一样，它是在实验的晶格常数和结构上(Landolt-Börnstein,1971)利用自洽的，标量相对论的 ASW 方法计算得到的。

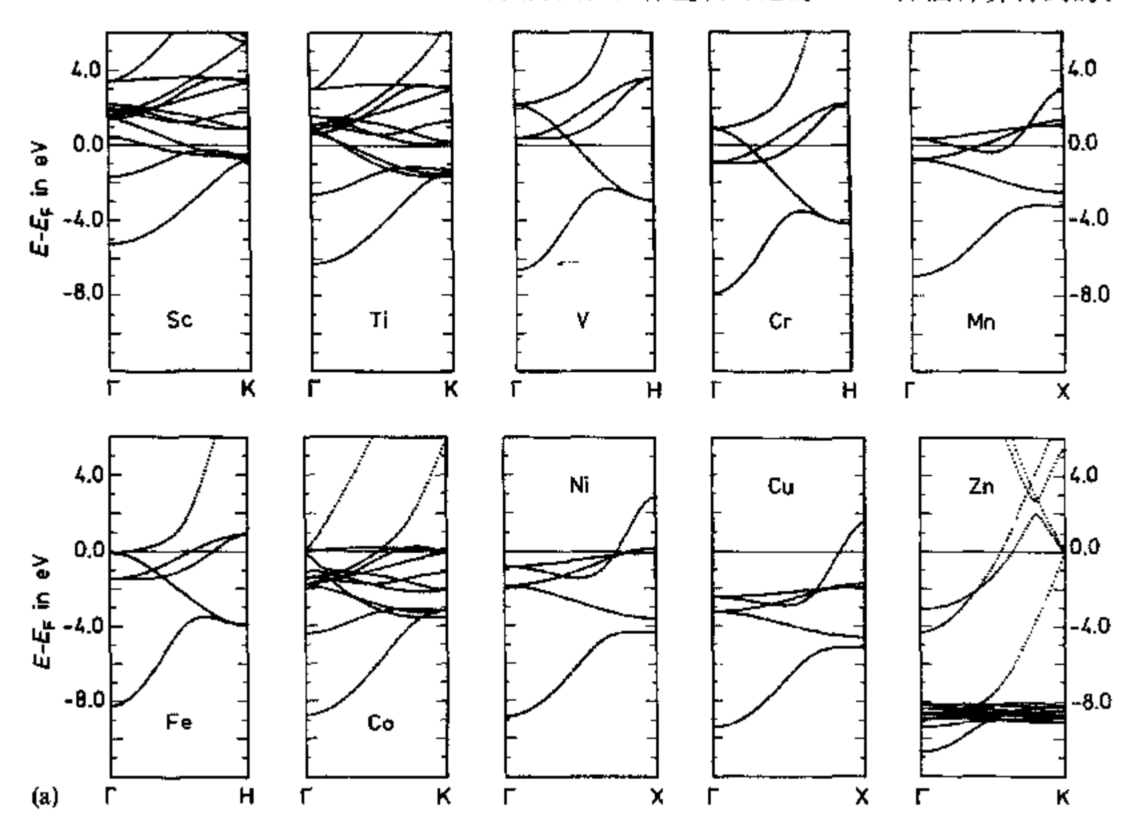


图1-28 在 Landolt-Börnstein(1973)的实验晶格常数下用 ASW 方法计算的过渡金属的部分能带结构。(a)3d 金属；(b)4d 金属；(c)5d 金属(La 被假定为 h.c.p. 结构，Hg 取为简单立方)

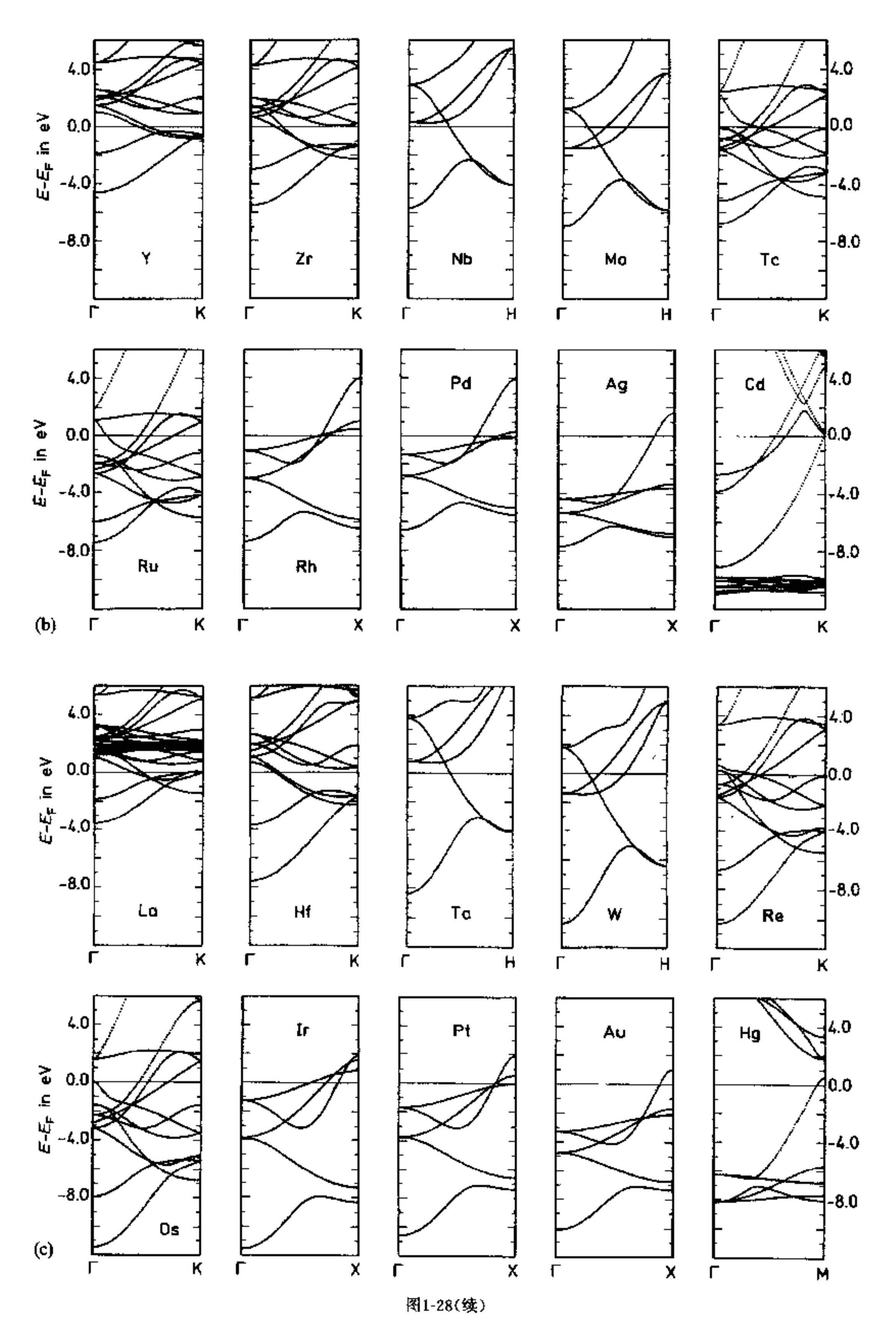

E-E_F in eV
4.0
0.0
-4.0
-8.0
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Γ K
Γ K
Γ H
Γ H
Γ K
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
(b)
Γ K
Γ X
Γ X
Γ X
Γ K
La
Hf
Ta
W
Re
Γ K
Γ K
Γ H
Γ H
Γ K
Os
Ir
Pt
Au
Hg
(c)
Γ K
Γ X
Γ X
Γ X
Γ M

图1-28(续)

对每一种金属，d 带都可以清楚地辨认，这只需记住图1-13和1-14所描绘的杂化作用，并和图1-12中的正则能带比较即可做到。相应的态密度如图1-29所示。我们选择同一族自上而下结构相同，而同一周期结构不同。可以看到，每类结构都有一个类似未杂化正则 d-态密度的“踪迹”，这种相似可以通过比较图1-29和比如由 Andersen 和 Jepsen(1977)给出的正则 d-态密度看出。但图1-29比正则态密度特征更为明显，这是因为 d 带同 sp 带的杂化，使具有相同对称性的能带相互排斥而产生局部带隙，于是就有了更显著的结构特征。对过渡金属，d 电子态密度具有不同结构类型，Mott(1964)尝试给出一个早期的有趣解释。我们所关心的是，和 h.c.p. 与 f.c.c. 形成鲜明对照，b.c.c. 态密度有明显的极小值。这是由 b.c.c. 合金所具有而 f.c.c. 或 h.c.p. 合金不具备的相稳定性[如 Mott(1964)所指出，见1.4.1.3节]揭示出的重要特征。先集中来看 b.c.c. 和 f.c.c. 态密度的差异，并参考图1-12(a)(b)所示的正则 d 带结构。Mott 最初的论点现在有了充分的依据：他首先考虑像图1-12(b)中沿 Γ 到 H 那样的未杂化的 d 带，不过沿其他方向能带是杂化的，导致两个窄带

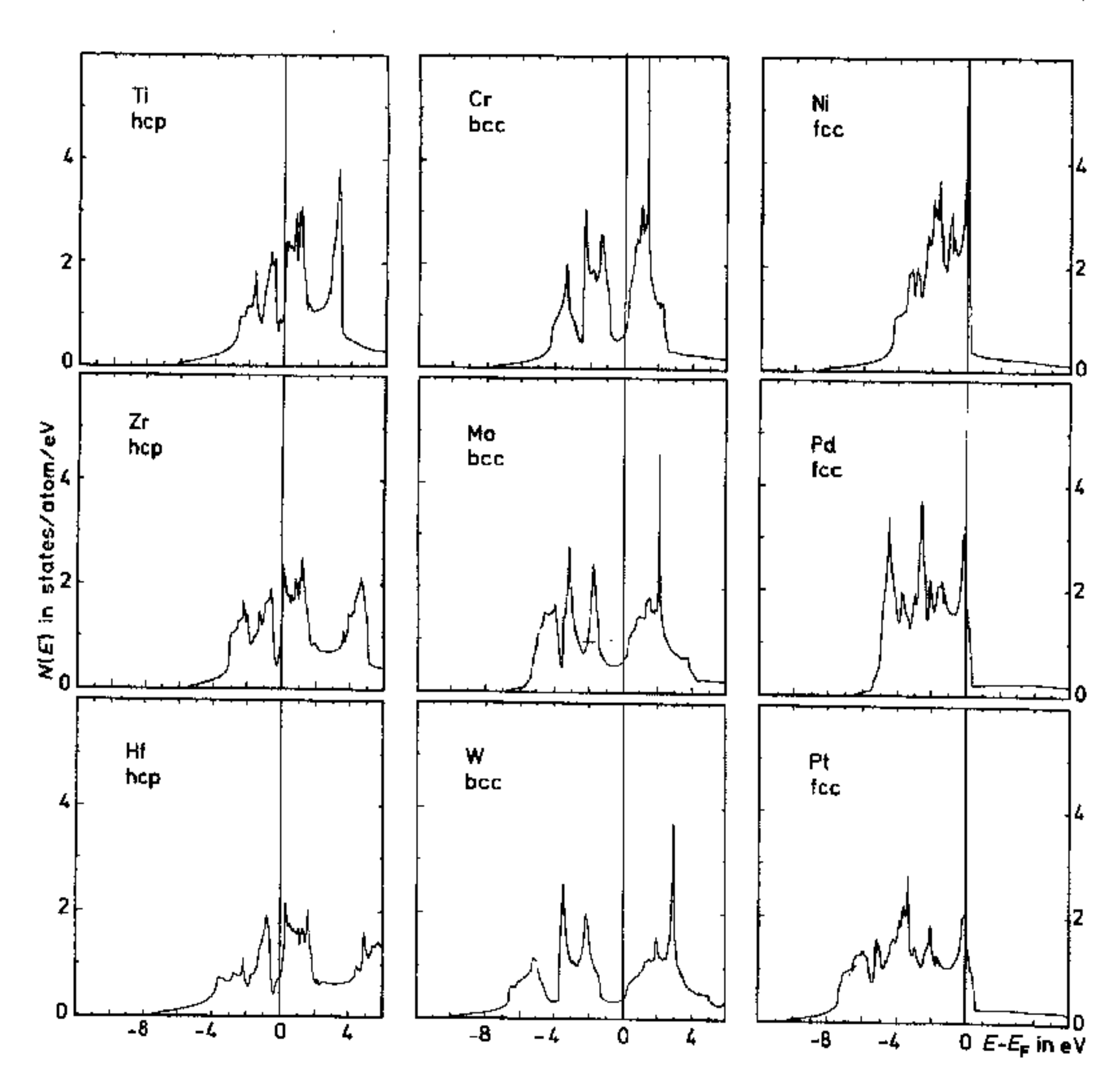


图1-29　选列的部分过渡金属的态密度(从上而下，3d 到5d；从左到右，按顺序为 h.c.p.-b.c.c.-f.c.c.)，方法为 ASW

在底部，两个窄带在顶部，而另一能带则沿着 Γ 到 N，或者甚至 Γ 到 P 穿越它们；在这个方向，由于对称性(空间群表示)的原因，低位态和高位态是双重简并的。这和图1-12(a)中所示 f.c.c. 能带的情况是不同的，尽管那里能带也是杂化的，但沿 Γ 到 K，Γ 到 X 方向有两个能带联接底部和顶部，使得低位态和高位态混合更多，而不像 b.c.c. 那样分为两组。

·p. 81·

最后，我们在图1-30中绘出由 Papaconstantopoulos(1986)的数据计算出的过渡金属在费米能处的态密度数值。明显的巨大变化反映出图1-29所示的态密度的峰结构，在能带中移动费米能，这些态被相继填充，从而引起了此变化。标×的值是实验的 Sommerfeld 常数 γ(Kittel, 1986)转换成的态密度值，由低温下的比热导出，并有

$$\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 \tilde{N}(E_F) \tag{1-440}$$

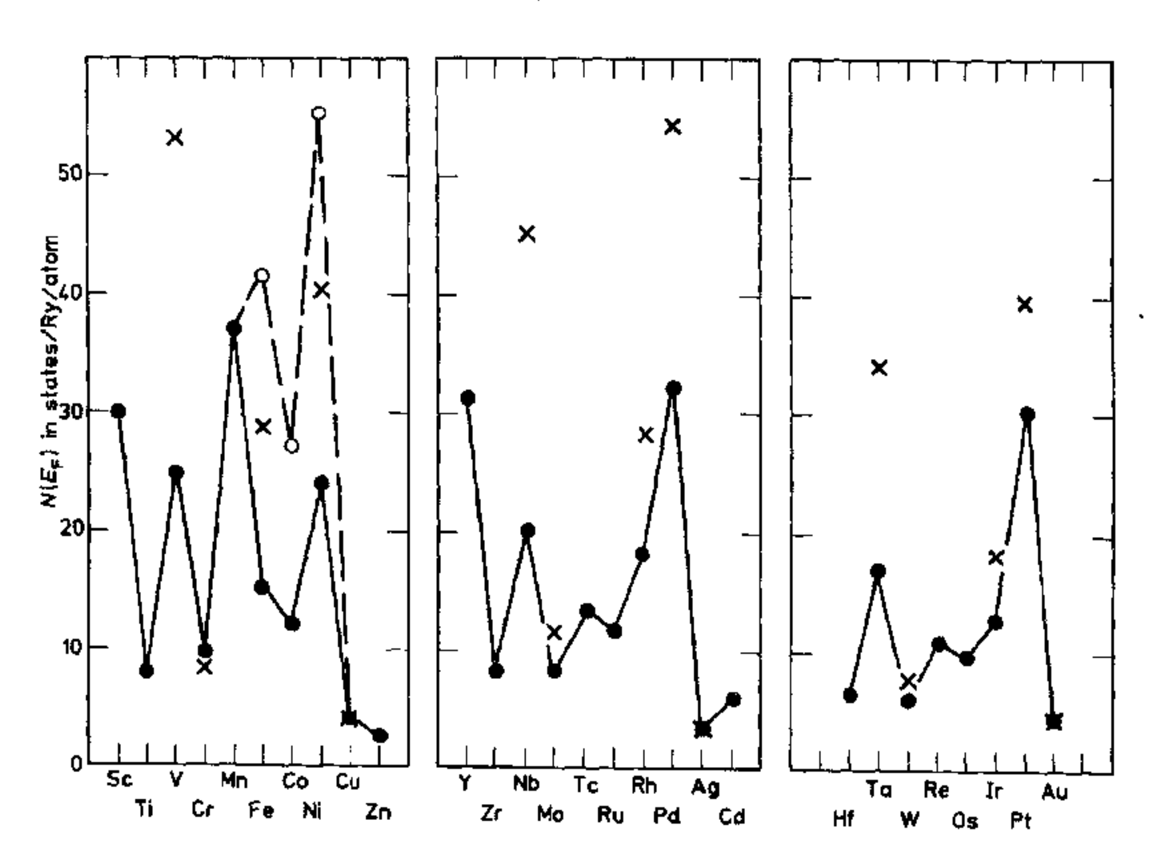


图1-30　过渡金属在费米能处的态密度[数据取自 Papaconstantopoulos(1986)]。"×"表示实验值，是从被 Kittel (1986)所给的 Sommerfeld 常数计算得到的，虚线相应于来自 Moruzzi 等(1978)的非自旋极化计算得到的数据

其中 k_B 是玻尔兹曼常量，$\tilde{N}(E_F)$为费米能处准粒子态密度，常利用能带态密度的简单关系记为

$$\tilde{N}(E_F) = (1+\lambda)N(E_F) \tag{1-441}$$

·p. 82·

λ 是电声子增益因子，它在 McMillan 超导转变温度的公式中有非常突出的地位。当然，关系并不那么简单，最近 Allen(1987)对此有一简短概述。例如，Pd($Z=46$)和 Pt($Z=78$)有

相当大的增益，但和超导温度没有任何联系，因为它们的转变温度为0。最近 Nb(Jani 等，1988)，Mo(Jani 等，1989)和 Pd(Chen 等，1989)的 $N(E_F)$的第一原理线性叠加 Gaussian 轨道方法计算和图1-30中给出的数据符合得很好。我们还用短划线连接的圆圈标出了 Moruzzi 等(1978)对假想为非磁性的 Fe，Co 和 Ni 的 $N(E_F)$的计算值。与此相对照的，是另外一些由自旋向上和向下的贡献相加得到的数值，在1.4.2节我们将再来详细讨论自旋极化能带的情况。现在，我们转而更为彻底和定量地分析和图1-27所讨论的能带结构趋势密切相关的成键趋势。当然，我们知道前面对单质金属能带结构的描述是极不完整的，因此除了在1.2.5节的图1-21和表1-1对 Os 的描述，我们并没有给出费米面，也没有把它们和实验信息相联系。除了图1-23对 Al、图1-9对 Cu，我们并没给出足够的光电子发射数据。此外，相当成功的利用能带结构信息对光电导的计算也没有提及。感兴趣的读者可参考以下著述：费米面，Mackintosh 和 Andersen(1980)、Jani 等(1988，1989)和 Chen 等 (1989)，后者也给出了光电导的理论和实验值；光电子发射，Campagna 等(1979)，Cardona 和 Ley (1979)，Hüfner(1979)，Schaich(1979)，Shirley(1979)，Smith(1979)，Steiner 等(1979)，Wertheim 等(1979)。下面的一小节主要基于 Williams 等(1980a)的一篇文章；Pettifor (1984)和 Andersen(1984)的观点稍有不同，但基本的事实无疑是相同的。

•p.83•

1.4.1.2 结合和弹性性质

自量子力学发展以来，金属的结合就是对理论家的一个挑战。Wigner 和 Seitz(1933，1934，1955)的早期工作为简单金属的结合提供了一种理解，面对过渡金属，直到很晚才由 Friedel(1968)阐明了 d 带“共价”起的重要作用。70年代，基于 Slater X_α 方法(Averill，1972；Conklin 等，1972，1973；Trickey 等，1973)和局域密度近似(Janak 等，1975)的自洽场计算的定量工作表明，完整的理论已经达到，但这些计算本身并未对结合的微观机制给出多少解释。虽然他们的确揭示出，一个单一的公式就可以描述一大类系统的结合——从简单和过渡金属到惰性气体固体。

对简单金属而言，利用有相互作用的均匀电子气的总能计算(根据 LDA，见1.3.3节)和把离子晶格作一阶微扰处理(Heine 和 Weaire，1970；Girifalco，1976；Harrison，1980；Pettifor，1984)，在理解诸如平衡原子体积和结构稳定性等块体性质上取得了一些进步。但是均匀电子气不能提供可靠的结合能，后者要求精确地与自由原子作比较，而自由原子的波函数不能由弱微扰的平面波来描述。对自由原子和块体作类比计算是必要的，这样得到的总能之差，除去零点振动的小贡献，就是结合能。Wigner 和 Seitz 早期的计算就是这样处理简单金属的，对典型情况 Na，他们的结果容易解释：当 Na 原子相互靠近时，波函数的边界条件由无穷远处为0变为 Wigner-Seitz 半径处导数为0(Wigner-Seitz 成键边界条件)，这使得3s 能级降低。计算出的能量增加为－3.05eV。填充这个带，需付出动能$\frac{3}{5}E_F$(E_F 为费米能)，或1.9eV。差值为－1.15eV，几乎和结合能实验值完全相同。有趣的是，这种一致是偶然的，因为没有考虑交换关联的贡献和式(1-384)中的重复计数项，碰巧它们在数值上正好抵消。尽管如此，早期的计算毕竟找到了一个重要的成键机制：原子凝聚时价电子能级降低。

•p.84•

1977年 Gelatt 等(1977)用"重整化原子"概念(Watson 等,1970)分析整个3d 和4d 过渡系列的结合。这是一种近似方法,由于我们现在可以通过 LMTO 或 ASW 计算得到更为准确的同类信息,所以在前一节中没有提到它。Gelatt 的分析区分出不同的贡献,这包括 d 带的共价性,组态变化(即价电子在 s,p,d 态的分布变化)以及 s-d 杂化。通过基于 KKR 方法和电子交换关联效应的局域密度近似的一组广泛自洽场计算,Moruzzi 等人(1978)证明,所有金属的晶格常数(通过使总能达到极小)、结合能乃至压缩系数,只需给出原子序数,便可由计算精确描述。其中对3d 和4d 过渡金属系列的计算结果再现于图1-31。基本理论框架的可信度确立之后,又有尝试致力于简化计算,或把它们分解为直观和易于理解的成分(Anderson,1975,1984;Williams 等,1979;Pettifor,1976,1977a,b,1978a,b)。

现在我们来进行更细致的分析,首先注意到图1-31中3d 过渡金属 Cr,Mn,Fe,Co,Ni 计算和实验有一显著的偏离(读者应只注意 Wigner-Seitz 半径或体弹性模量;结合能的偏离另有原因)。我们将在后面(1.4.2节)证明,大部分顺磁计算和实验的偏差可归因于磁有序建立时金属晶格的膨胀。下面先介绍对分析结合有益的直观的概念——流体静压强,而把磁性金属的处理推迟到1.4.2节。压强是总能量 E 对体积的负导数:

$$P = -\partial E/\partial \Omega \tag{1-442}$$

不过,仅由此式看不出它能比总能本身提供更多的洞察。但压强的另一个表达式却可以清楚地区分具有不同角动量的电子在金属结合的过程中所起的作用。我们先概述已由众多作者用不同方法给出的压强公式的推导(Liberman,1971;Janak,1974;Pettifor,1976;Nieminen 和 Hodges,1976;Mackintosh 和 Andersen,1980;Heine,1980;Methfessel 和 Kübler,1982;Christensen 和 Heine,1985)。

我们把总能记为

$$E = \int^{E_F} \varepsilon N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon - E_1 \tag{1-443}$$

其中 $N(\varepsilon)$是态密度,E_1是重复计数项,在局域密度近似下通过式(1-384)给出:

$$E_1 = \iint_{\Omega} \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r' = \int_{\Omega}\left[n^2\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}}{\mathrm{d}n}\right]_{n=n(r)}\mathrm{d}^3r \tag{1-444}$$

·p. 86·

这里 ε_{xc}是交换关联能量密度。人们很容易想到,要把总能分解为不同角动量的贡献,因为态密度可以如此分解[见式(1-304)]。但是上面的重复计数项使得这样的分解意义不明。因此我们先一般性地计算系统受到若干扰动时 E 的一阶变化;比如边界条件、占据数、外势、体积 Ω 的大小或形状。假设这些变化由称为$\{X_i\}$的一组量 $X_1,X_2,\cdots$来参数化;那么自洽的总能就是这些参数的函数,目的就是要计算:

$$\delta E = \sum_j \frac{\partial E}{\partial X_j}\delta X_j \tag{1-445}$$

对于由$\{\Delta X_i\}$确定的扰动,我们假定系统分两步到达新的自洽。第一步,有效势 v_{eff}[式(1-377)]保持固定而在新的参数$\{X_i+\delta X_i\}$下求解薛定谔方程以产生新的占据数和本征值,用符号 δ^* 标记此约束变分。第二步,保持参数$\{X_i+\delta X_i\}$固定面允许势弛豫到自洽,这样得到 δ^{SC}。总变分可通过二者相加,即

$$\delta = \delta^* + \delta^{SC} \tag{1-446}$$

得到。例如，式(1-443)中单粒子项的变化：

$$E_0 = \int^{E_F} \varepsilon N(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{1-447}$$

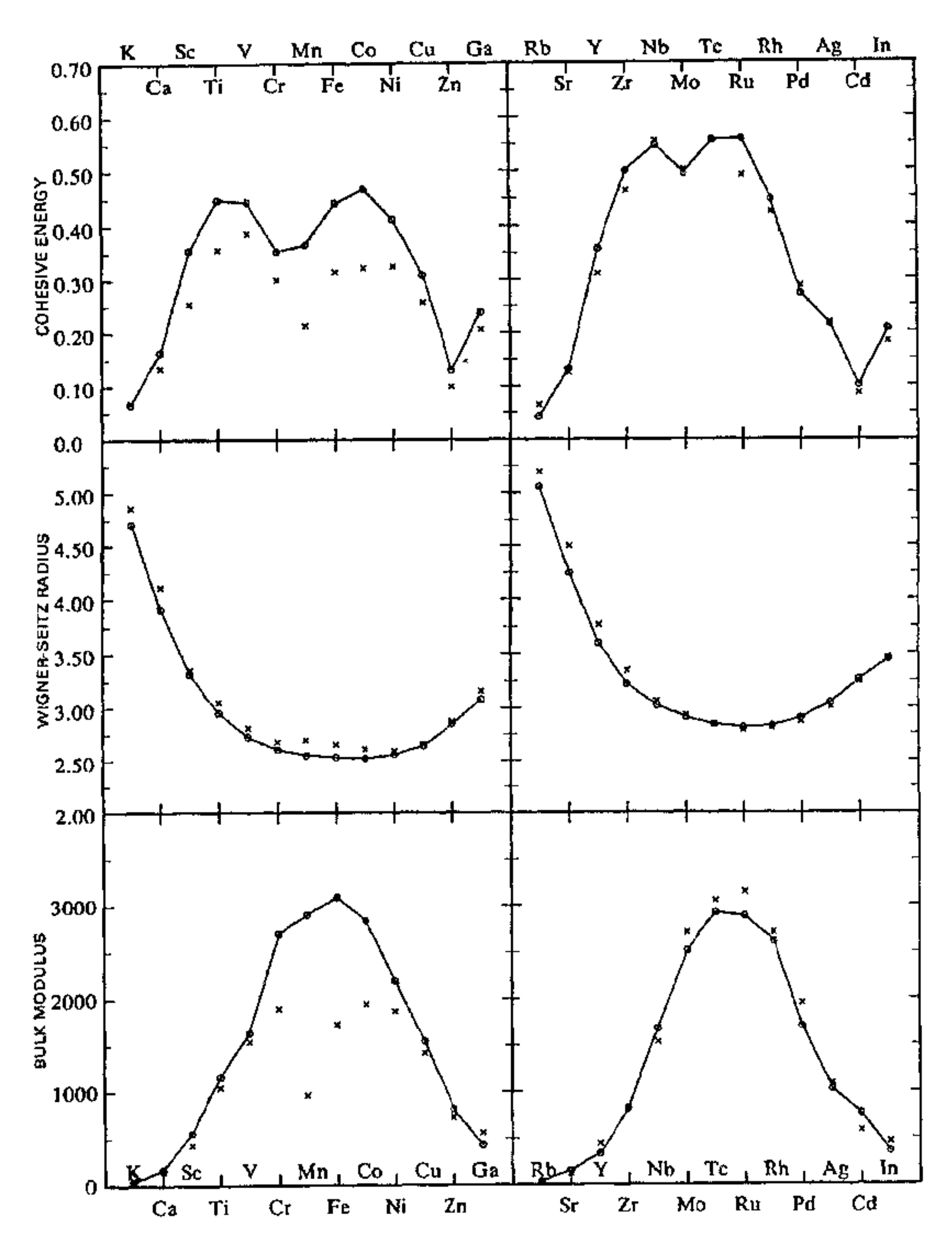


图1-31 体弹性模量以 Kbar 为单位，Wigner-Seitz 半径取为原子单位，结合能是 Ry/atom。×号表示实验值[经同意复制自 Moruzzi, V. L., Janak, J. F., Williams, A. R. (1978), "计算的金属电子结构"(Pergamon Press, PLC)]

为

$$\delta E_0 = \delta^* E_0 + \delta^{SC} E_0 \tag{1-448}$$

总能的变化是

$$\delta E = \delta^* E_0 + \delta^{SC} E_0 - \delta E_1 \tag{1-449}$$

一个重要的发现是，上式中右边最后两项可以在一级近似下抵消，因而当体积变化时只剩表面项，即

$$\delta E = \delta^* E_0 - \int_{\partial\Omega} n^2 \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}}{\mathrm{d}n} \delta \boldsymbol{S} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{1-450}$$

式中 $\mathrm{d}\boldsymbol{S}$ 是面元，$\delta\boldsymbol{S}$ 描述了点 S 在微扰下被移至 $\boldsymbol{S}+\delta\boldsymbol{S}$ 时 Ω 的变化。写出 δE_1和 δV 项，对 $\delta^{SC}E_0$项使用一阶微扰论（比如，见 Methfessel 和 Kübler，1982）则不难证明这种抵消。

最终确定 $\delta^* E_0$之前，我们应注意到式(1-450)体现的观点和 Andersen 的局域力定理(Heine，1980；Machintosh 和 Andersen，1980)相同；具体来说，就是在线性近似下，相互作用从总能中分开。除了体积变化时的小表面项，自洽这一步可忽略。因此我们有了以独立电子考虑问题，并一般地可用式(1-450)来计算力的数学依据。

流体静压强式(1-442)现在可通过：

$$-P = \frac{\partial E}{\partial \Omega} = \frac{1}{3\Omega}\frac{\partial E}{\partial \ln S} \tag{1-451}$$

从式(1-450)得到，即

$$3P\Omega = \frac{\partial^*}{\partial \ln S}\int^{E_F} \varepsilon N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \int_{\partial\Omega} n^2 \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}}{\mathrm{d}n}\mathrm{d}\boldsymbol{S} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{S}}{\partial \ln \boldsymbol{S}} \tag{1-452}$$

假设原子球内的依赖能量的精确波函数已知[就像密度式(1-301)的推导]，我们用
•p. 87•

$$\frac{\mathrm{d}n_l(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon} = N_l(\varepsilon) \tag{1-453}$$

和分部积分

$$-\frac{\partial^*}{\partial \ln S}\int^{E_F} \varepsilon N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \sum_l \int^{E_F} \frac{\delta^* n_l(\varepsilon)}{\delta \ln S}\mathrm{d}\varepsilon \tag{1-454}$$

来确定式(1-452)右边第一项。利用径向波向波函数 $R_l(\varepsilon,r)$的 Wronskina 行列式，并联合式(1-453)，我们还可得到：

$$3P\Omega = -\sum_l \int^{E_F} N_l(\varepsilon) S R_l^2(\varepsilon,S)\frac{\delta^* D_l}{\delta \ln S}\mathrm{d}\varepsilon + \int_{\partial\Omega} n^2 \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}}{\mathrm{d}n}\mathrm{d}\boldsymbol{S} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{S}}{\partial \ln S} \tag{1-455}$$

最后，通过直接计算径向薛定谔方程的对数微商 D_l，我们就得到期望的压强的角动量分解形式：

$$3P_l\Omega = \int^{E_F} N_l(\varepsilon) S R_l^2(\varepsilon,S)\left[D_l(D_l+1) - l(l+1) + S^2(\varepsilon - V(S)) + S^2 n \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}}{\mathrm{d}n}\bigg|_{r=S}\right]\mathrm{d}\varepsilon \tag{1-456}$$

该式的 LMTO 或 ASW 形式容易写出：前者利用 R_l 对 $\dot{R}_l$ 的展开，后者则像计算密度一样，利用权重和取样能量(Mackintosh 和 Andersen，1980；Williams 等，1979)。总压强则为

$$3P\Omega = \sum_l 3P_l\Omega \tag{1-457}$$

现在回到本小节的主题，先总览图1-31中如此显著的趋势，然后在图1-32中给出取自

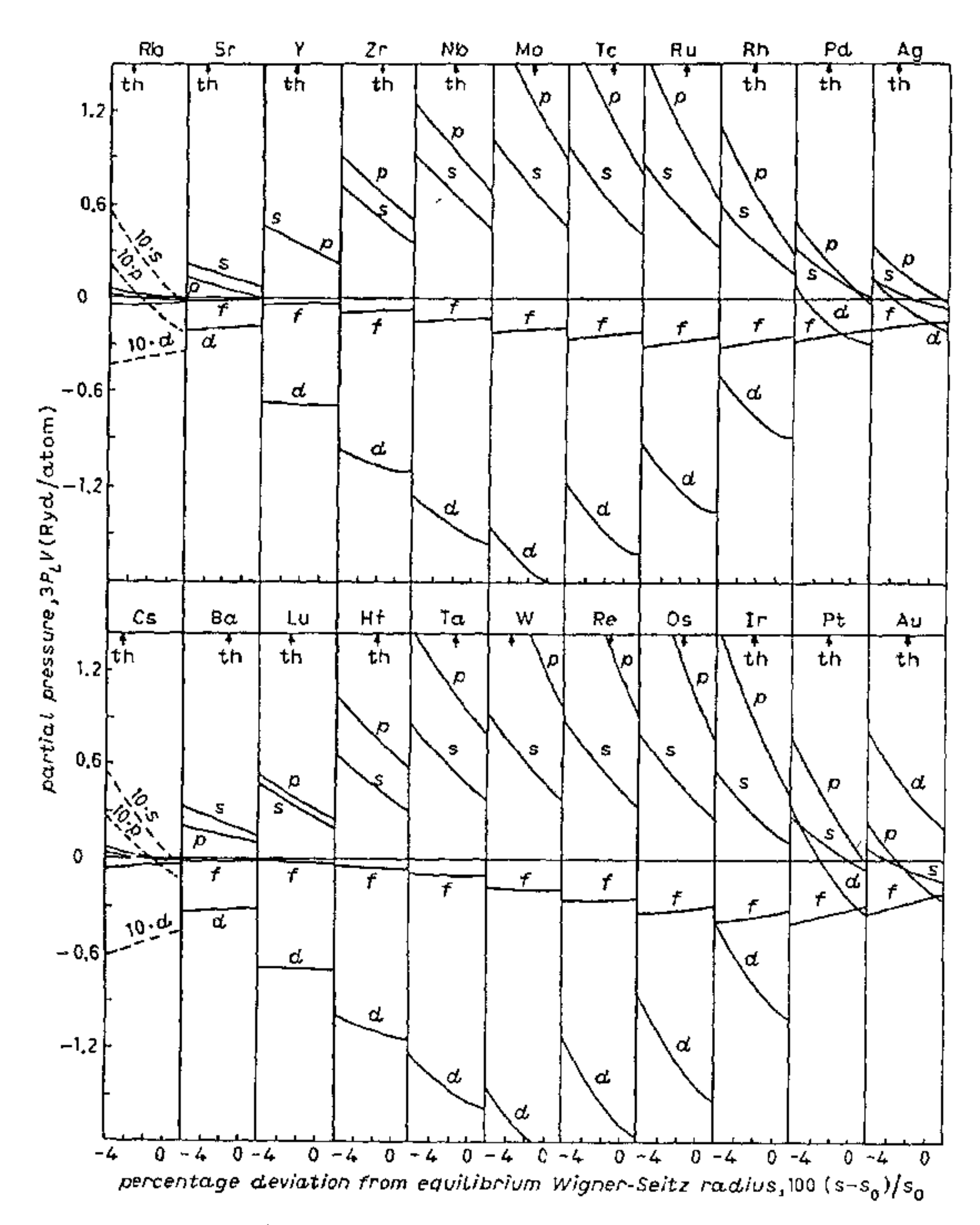


图1-32 Rb 和 Cs 系列作为$\frac{S-S_0}{S}$的函数的分压强计算。S_0是实验观测的平衡半径。th 表示平衡 Wigner-Seitz 半径的计算值[经许可复制自 Andserden, O. K., Jepsen, O., Glötzel, D. (1985), in "Highlights of Condensed Matter Theory," Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course LXXXIX: Bassani, F., Fumi, F., Tosi, M. P. (Eds) Amsterdam: North Holland, pp. 59—176]

Andersen等(1985),利用 LMTO 近似计算式(1-456)所得的分压强$3P_i\Omega$。

非常明显,对4d 和5d 过渡元素(也包括3d 过渡元素),来自 d 电子的吸引力处于支配地位,并决定了"抛物"特征。为了更细致的讨论,图1-33再现了 Williams 等(1980a)用自洽的 ASW 对 Mo 的$3P\Omega$计算结果。压强已利用式(1-456)分解为4d 和非局域的5s 与5p 电子的贡献(后两者加在一起,用5sp 表示)。图1-33再次清楚地说明了 d 电子的吸引力,和相对于好动的5s5p 电子,它们对结合能处于支配地位的贡献。注意由于式(1-451)和(1-457),结合能是两条曲线之下的面积。因此,为了给出结合能,计算一定要做到孤立原子极限。还要注意,当吸引的 d 和排斥的非 d 压强相抵消时才达到平衡(零压强)。Friedel(1968)对结合的分析认为一旦 d 壳层填满,像贵金属,它就不再对结合有贡献。从画出的 Williams 等(1980a)对 Cu 的计算结果(图1-34)可以看出,这个结论不完全正确。尽管满的 d 壳层不像未满 d 壳层那样主导结合,它仍然对此有重要贡献。甚至对 Cu 来说,正是好动电子的压缩提供了平衡 d 电子吸引力的排斥力。在平衡时是芯电子提供排斥,这个直觉看法易于接受但却不正确。

•p. 88•

•p. 89•

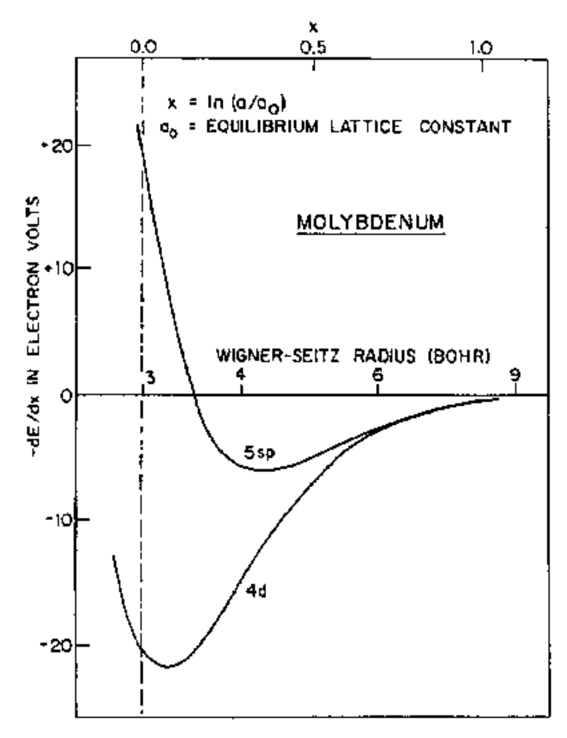


图1-33 Mo 的压强与晶格常数关系曲线,sp 和 d 的贡献已分离 [经许可复制自 " Theory of Alloy Phase Formation",Bennett,L. H. (ed.)(1980). Warrendale (PA):The Metallurgical Society of AIME]

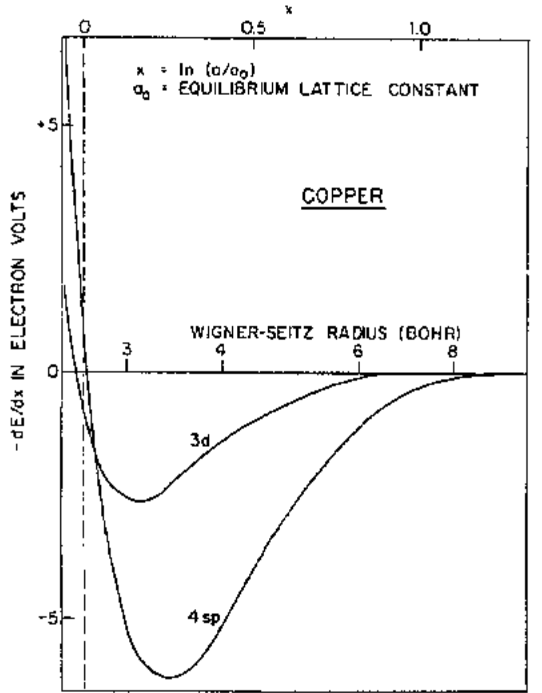


图1-34 Cu 的压强与晶格常数关系曲线,sp 和 d 的贡献已分离[经许可复制自"Theory of Alloy Phase Formation" Bennett,L. H. (ed.)(1980),Warrendale(PA):The Metallurgical Society of AIME]

弹性常数

现在转向金属的力学性质,也就是压缩率或者它的倒数,即图1-31所示的体弹性模量。平衡时,它和压强对体积的导数成简单正比:

$$B = -\Omega \frac{\partial P}{\partial \Omega} \tag{1-458}$$

关于 Mo 的图1-33(以及在较小的程度上图1-34中的 Cu)表明,对体弹性模量起主要作用的是易动电子的压缩,一般来说也是如此。

·p. 90·

这个重要的事实由图1-35所揭示,该图取自 Williams 等人的工作(1980a)并绘出了体弹性模量的计算值(Moruzzi 等,1978)和密度参数 r_s[包含一个电子的球体积的半径,见(1-421)式]的关系,这里 r_s(假定为常数)相应于金属原子间的电子密度。重要的是图1-35中所绘出的点和实线的接近程度,因为实线代表的是相同密度下均匀电子气的体弹性模量[在 LDA 下由式(1-384)的导数得出]。所以图1-35表明,体弹性模量反映了压缩间隙区电子所需的能量。虚线通过从实线中扣除了交换关联的贡献而使这种解释进一步简化。交换和关联只对体弹性模量有小贡献,这一事实进一步说明是间隙区电子的动能起了主要作用。集中以上所有事实,就能理解图1-31中体弹性模量的抛物特征是半满 d 壳层优化束缚的结果,它导致间隙区非 d 电子的最大压缩,因而在过渡元素系列中部出现体弹性模量的最大值。图1-32的下半部分说明5d 过渡金属系列的情况也是如此,实际上也有如图1-31的有关结合能,体弹性模量和 Wigner-Seitz 半径的计算和实验测量的定量描述(见 Brooks

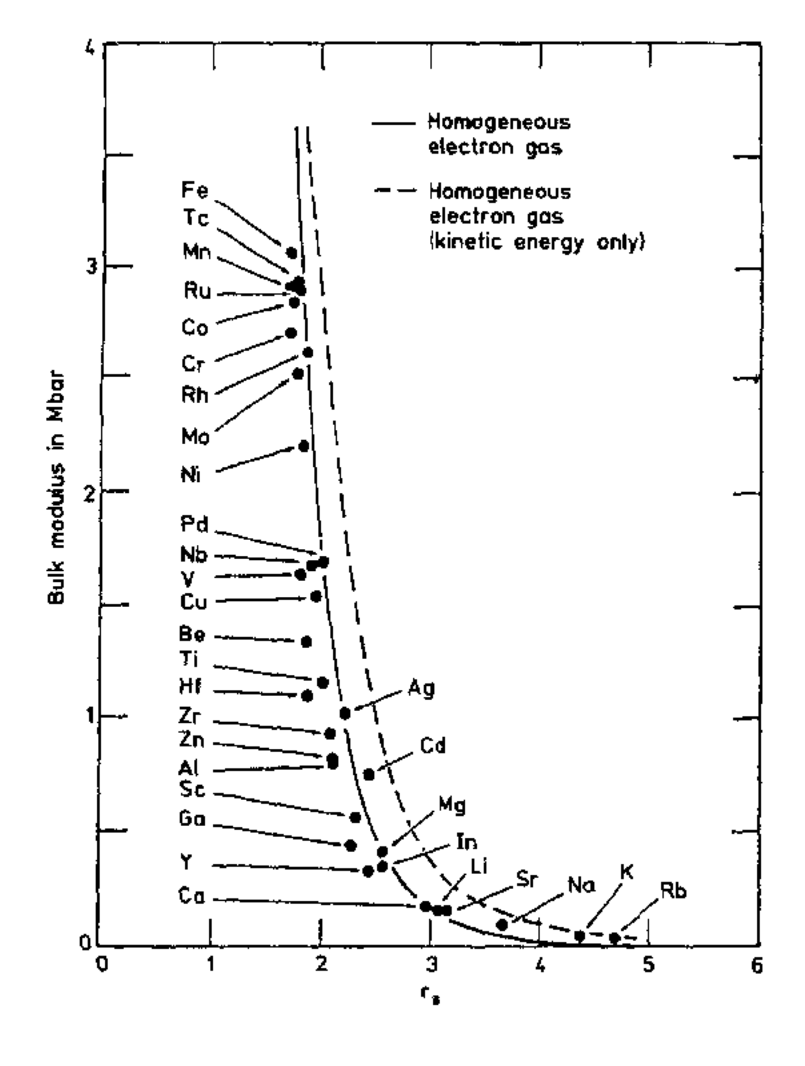


图1-35 部分金属的体弹性模量和密度参数 r_s 的关系[经许可复制自"Theory of Alloy Phase Formation" Bennett, L. H. (ed.) (1980), Warrendale (PA): The Metallurgical Society of AIME]

和 Johansson，1983；Davenport 等，1985及 Andersen 等，1985)。

·p.91·

现在似乎应当讨论一下其他的弹性常数，如立方体系的 C_{11}、C_{12}、C_{44}或六角体系中还包括的另两个即 C_{13}和 C_{33}。讨论是简短的，因为尽管能带论可以给出令人满意的总能，但在这里还没有广泛的应用。早期的尝试，诸如 Carlsson 等(1980)、Ashkenazi(1982)、Dacorogan 等(1982)和 Christensen(1984)，证明如果想得到切向或纵向常数，所有采用球形势近似(比如，原子球或 Wigner-Seitz 近似)的方法均需作大的修正。这在直观上是清晰的，因为破坏对称性的畸变会产生定向的力，因而总能变化会敏感地依赖于非球对称势。即便扭曲保持体积不变，计算 $\delta^* \int^{E_F} -\varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon$[见力定理，式(1-450)]也需要很高的精度，只有对势不采用任何形状近似时才能做到。过去计算中表面上的成功在很大程度上是靠了特定的修正项，这里将不做评价和进一步讨论。

近期的一些计算没有形状近似，因而对部分碳化物和氮化物的弹性常数做了成功的计算(Chen 等，1988a；Price 和 Cooper，1989)，必须在其他地方讨论。Chou 等(1983)和 Chelikowsky 等(1986)把保模自洽赝势方法，Lu 等(1987)把全势的 LAPW 方法应用于单质金属。他们都是研究了六角金属，其结果汇集于表1-2中并与实验值做了比较。

表1-2　部分六角金属的计算与测量的基态性质

(括号内为实验值：E_{coh}结合能，B 体弹性模量，ν 为 Poisson 比)

	Be[a]	Ti[b]	Zr[b]	Ru[c]
a(Å)	2.25(2.285)	2.866(2.951)	3.145(3.232)	2.68(2.71)
c(Å)	3.57(3.585)	4.547(4.685)	5.116(5.147)	4.16(4.28)
c/a	1.586(1.569)	1.586(1.588)	1.627(1.593)	1.552(1.579)
E_{coh}(eV/atom)	3.60(3.32)	6.42(4.85)	7.40(6.25)	7.70(6.62)
B(Mbar)	1.31(1.27)	1.27(1.05)	0.986(0.833)	3.51(3.21)
ν	0.05(0.05)	0.32(0.26)	0.34(0.29)	0.31(0.29)

[a] Chou 等(1983)；[b] Lu 等(1987)；[c] Chelikowsky 等(1986)。

表中所有情况，总能的计算值都偏低，也就是说，束缚能被高估了。这导致晶格常数偏小而体弹性模量偏大。Gunnarsson 和 Jones(1985)对此做了分析，认为它应归因于局域密度泛函(LDF)近似。它对依赖轨道的角度特征和节点结构的交换能的描述并不令人满意，也正是它，在 LDF 近似下，对原子和固体两种情况没有得到同样好的处理。最近出现了弥补这些不足的尝试(Bagno 等，1989)。遗憾的是，在表1 2中，除了体弹性模量外只有和平均弹性常数相关的 Poisson 比 ν，六角的常数都没有计算过。立方金属的情况(除了老的计算)也是如此。这里，Poisson 比的计算会更使人感兴趣，因为它和体弹性模量一起决定着两个常数 C_{11}和 C_{12}，对立方金属有

·p.92·

$$\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12}) \qquad (1\text{-}459)$$

和

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \qquad (1\text{-}460)$$

根据经验，Poisson 比 ν 对立方金属变化不太大，平均约为0.4(见 Kittel，1986)。C_{11}和 C_{12}的变化趋势大致和体弹性模量 B 相同。研究这种联系的物理原因将是非常有趣的，本章所讨论的高精度计算会于此有助。

为准备下一节的讨论，我们提醒读者，弹性模量与介质中的声速有关。换句话说，弹性模量对理解声子的长波行为很重要。举例说来，在立方晶系金属中，C_{11}与沿[100]方向传播的纵声子的速度平方成正比，而 C_{44}则对应横声子，其他方向的速度与弹性常数的某种线性组合相联系(Kittel，1986)。换一种说法，Brillouin 区中心附近，声学声子的色散关系的斜率由弹性常数给出。这些色散关系在深入 Brillouin 区时越来越偏离线性行为，声子能量在微观尺度上开始反映恢复力。比如，这些色散关系中出现的异常可能标志相不稳定性，从而意味着结构的相变。这些短波声子就与结构的相稳定性问题密切联系起来，最近有些突出的例子，用第一原理总能计算这些声子，并将它们与能带结构特征联系。接下来我们就讨论能带理论的这个有趣的应用。

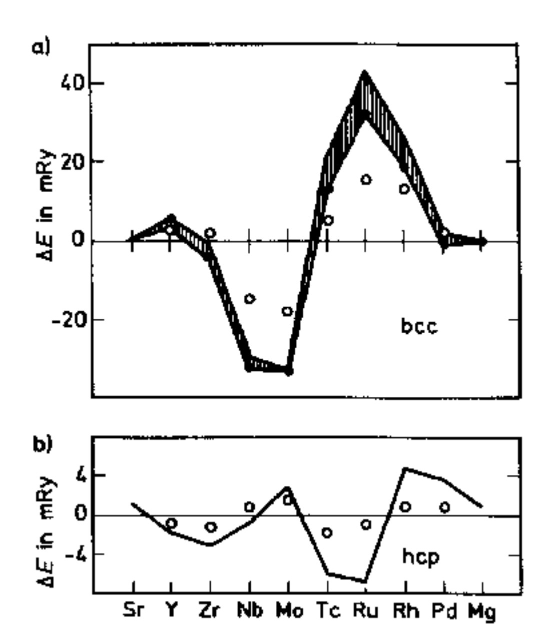


图1-36　4d 过渡金属 b.c.c. 结构(a)，和 h.c.p. 结构(b)，相对于 f.c.c. 的总能，Skriver(1985)

1.4.1.3　结构相稳定性与声子

开始我们必须用相当普遍的术语，讨论一下晶体的相稳定性问题，并询问本节描述的理论方法能否解释元素周期表中出现的简单金属的晶体结构趋势。这个现象最显著的例子是三种过渡金属序列随 d 带的逐渐填满表现出相同的 h.c.p.→b.c.c.→h.c.p.→f.c.c. 顺序。当然我们必须排除并分开处理3d 磁性金属(见1.4.2.1节)。过去这个课题引起了极大关注，我们建议有兴趣的读者参阅 Skriver(1985)所列举的文献，以了解更多的历史情况，它们很有趣，但在本文中不涉及。

晶体稳定性

在低温下金属的晶体结构由总能 E 决定。另外，存在零点运动的小贡献 E_0，但由于下述原因可以忽略：在德拜模型中零点能由下式给出：

$$E_0 = \frac{9}{8}k_B\theta_D \tag{1-461}$$

•p. 93•

其中 k_B 是玻尔兹曼常量，θ_D 是 Debye 温度。据观测，在同一金属的不同结构之间，后者最多变化10K(Gschneidner，1964)，于是相应零点能的改变 ΔE_0约为0.1mRy，比我们这里要考虑的能量差要小一个多量级。因此，如果相应某种参考结构(这里选为 f.c.c.)、要确定另一结构的稳定性，只需计算两相的每个原子的总能，确定能量差：

$$\Delta E = E_{b.c.c.} - E_{f.c.c.} \text{ 或 } \Delta E = E_{h.c.p.} - E_{f.c.c.} \tag{1-462}$$

图1-36给出了4d过渡金属系列b.c.c.-f.c.c.(上部分)和h.c.p.-f.c.c.(下部分)的结构能量差。其中空心圈是由相图推出的焓差(Miedema和Niessen,1983);它们通常被当成由式(1-462)计算得到的ΔE(用实心点表示)的实验对照。通过ASW的计算,分别使总能$E_{b.c.c.}$和$E_{f.c.c.}$对体积改变取最小得到(Esposito等,1980;Kübler,1980d)。阴影区域的另一边界由Skriver(1985)的LMTO计算给出,他利用了等容(实验体积)条件下的力定理[见式(1-450)],即

$$\delta E = \delta^* \int^{E_F} \varepsilon N(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{1-463}$$

以及在b.c.c.结构下用自洽的f.c.c.势以得到能量差。二种计算之间的符合显然令人满意。因此,我们选择Skriver的结果显示h.c.p.-f.c.c.的总能差(与b.c.c.-f.c.c.能量差完全类似地得到)。图1-37中,3d和5d过渡金属系列的结果也源于Skriver(1985)的计算。

图1-36和1-37最显著的特征是在序列中间有突出的b.c.c.稳定性。由于Skriver的力定理计算正确地给出了这个趋势[即ΔE能很好地由式(1-463)的一级变化表示],我们也许可把b.c.c.的稳定性解释为态密度变化趋势的标志,而将它与b.c.c.态密度的显著的极小相联系,它将成键态与反键态在序列中间分离开(见图1-29及其注释)。

·p. 94·

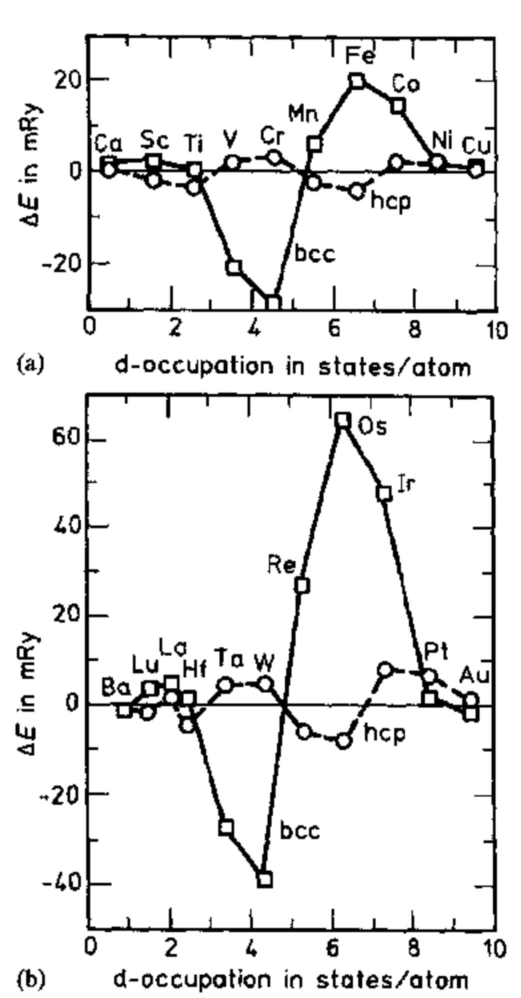


图1-37 Skriver(1985)给出的3d(a)和5d(b)过渡金属的不同结构的总能差

图1-36和1-37所示结果,定性上类似于Pettifor(1984)通过正则能带的态密度所计算的结果,这支持了上面给出的解释。5d过渡金属的结构能量差也被Davenport等(1985)用缀加Slater型轨道的计算所证实,他们用的是自洽的总能差(而非力定理),亦可参见Fernando等(1990)。不过,尽管理论值相符在25%内,并且正确得到了27种金属的晶体结构,但发现计算出的结构能量差是Miedema和Niessen(1983)给出的焓差的3-5倍,现在还不知道造成偏差的原因。当然Jansen和Freeman(1984)用全势FLAPW方法计算W,得到值为42mRy,支持b.c.c.结构,这与Skriver的值(图1-37)符合很好,表明偏差不像是由于势的muffin-tin或Wigner-Seitz近似造成的。不能排除局域近似的不足,但也不能忽略Miedema和Niessen(1983)所给出的"实验"值有不确定性的可能,因为它们依赖于模型,这可能造成较大的误差。

除了上述体系,Skriver(1985)还研究了其他类型的金属,如碱金属,碱土金属和镧系,轻锕系等。这里我们不想作更深入探讨,

只想粗看一下第三周期简单金属(Na,Mg,Al),McMahan 和 Moriarty(1983)曾用普遍的赝势和 LMTO 结合的方法研究过这些金属。我们只想提醒注意图1-38的注释部分,图中给出 Al 在实验体积下 f.c.c.(实线),h.c.p.(虚线),b.c.c.(点线)的态密度,它们都用 f.c.c. Al 的自洽势,但后二者用 h.c.p. 和 b.c.c. 的构型。再次假定总能变化是线性的,这样就能被力定理[式(1-463)]很好描述,用目检就可看出,双电子占据(即 Mg)h.c.p. 相的态密度值很小,与实验吻合很好。对单电子占据(Na)甚至再超过一点,没有可察觉的结构能量差,自由电子行为很明显。实际上,实验给出 Na 在室温下为 b.c.c. 结构,但在35K 时经历一个马氏体相变(这个名词后面会仔细描述),成为密堆积9R 结构,与 h.c.p. 有密切联系。在低温下,9R 相及有关的 h.c.p. 结构都常被发现,因而说晶体具有混合相。Ye 等(1990)给出的十分精确的赝势计算确实发现 h.c.p. 结构能量很接近于 f.c.c. 但比 b.c.c. 结构每原子约小0.073mRy(即1meV)。从 Mg 到 Al(即三电子占据),图1-38清楚显示 h.c.p. Al 的态密度上有一个峰必须要跨过,所以倾向于 f.c.c. 相而非 h.c.p. 相(Mott 和 Jones,1936)。

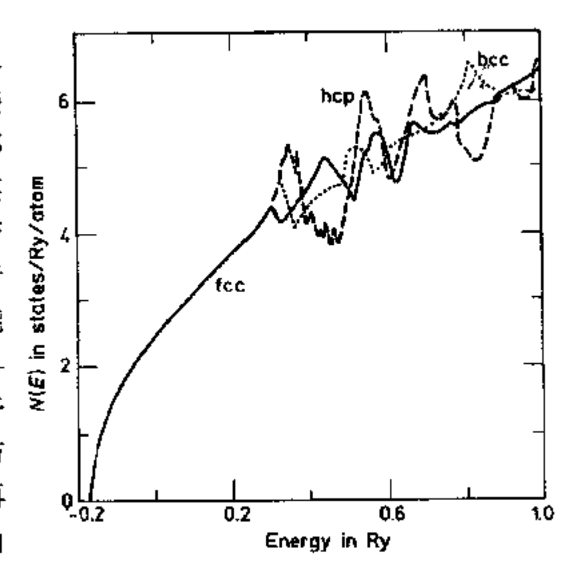


图1-38 McMahan 和 Moriarty(1983)给出的Al 的不同结构的态密度

·p. 95·

建立起对能带结构理论正确预言结构的相稳定性的信心后,我们现在准备处理当原子移动时微观的电子变化,先讨论冻结声子的概念,然后再回到相稳定性问题。我们的阐述在极大程度上是基于 Harmon 及其合作者的工作(Ho 等,1984,a,b;Chen 等,1985,1988b;Ye 等,1990)。

声子

尽管具备足够的晶格动力学知识会很有帮助(参阅 Ho 等,1984a 给出的大量文献和各种展望),我们这里所使用的概念很基本,只需对基础知识大致熟悉。概括来说,这涉及联系某特定声子,即晶格振动的量子化,对晶体总能作为晶格位移函数的精确决定。常被引作"冻结声子"的这个方法,利用第一原理能带结构技术,以得到晶格在被冻结位置的总能,声子频率可以从得到的能量曲线中获得。惟一采用的近似是局域密度近似(本文一直采用)和 Born-Oppenheimer 近似(序言中1.1节已作了介绍)。我们强调,由子计算的非微扰性质,可以得到关于声子的非简谐性和可能的晶格不稳定性的信息。

·p. 96·

在 Born-Oppenheimer(1927)近似中,假定电子的波函数能够及时响应任意晶格形变,即假定电子总处于瞬时离子组态下的基态。电子在基态下的总能[式(1-5)]是离子位置的函数,这种情形本文中多次出现过。电子分布产生一个使离子运动的势场,自然还要加上离子—离子库仑作用,这就正是冻结声子法要计算的。对应特定声子模式——该模式有一

个与倒格子可公度的(即等于 K_s/n,K_s 是倒格矢,n 为整数)的波矢——的原子位移,所产生的畸变格子可被看作一个具有(一般来说)对称性降低了的不同的晶格结构。这常常意味着需要一个大的元胞,准确计算受到元胞中的总原子数(大约15--20)的限制。为得到基态能,所需的能带计算必须是自洽的,计算技巧必须可以处理普遍的势,其理由已在讨论弹性常数时解释过(1.4.1.2节末)。首先我们将注意力放在小的晶格位移上,这样能用位移的二级展开来表达每个原子的总能变化:

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} M \omega_q^2 \boldsymbol{u}_q^2 \frac{1}{N} \sum_i \cos^2(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_i^{(0)} + \delta_q) \tag{1-464}$$

这里 $\boldsymbol{q}$ 表示冻结声子的波矢,M 是原子质量,ω_q 是声子频率,$\boldsymbol{u}_q$ 是波的振幅(矢量表示偏振方向),N 为晶体的总原子数,$\boldsymbol{R}_i^{(0)}$ 是平衡位置,δ_q 为相位因子。当 $\boldsymbol{q}$ 位于区域的边界时,式(1-464)给出:

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} M \omega_q^2 \boldsymbol{u}_q^2 \tag{1-465}$$

而对任意的 $\boldsymbol{q}$(不在区域边界):

$$\Delta E_q = \frac{1}{4} M \omega_q^2 \boldsymbol{u}_q^2 \tag{1-466}$$

这些公式适用单原子晶体,用来从能量对 $\boldsymbol{u}_q$ 平方的变化求得声子频率 ω_q。然而,计算并不局限于小的位移,所以可得到非简谐效应。

早期关于 Al 的区域边界声子频率的计算,是由 Lam 和 Cohen(1982)利用保模赝势方法完成的。他们证明这些频率可以很精确地得到,某些情况与实验值相差在1%到2%。六种情况中,只有一个计算值与实验测量值偏差10%。

·p. 97·

更感兴趣的是 Harmon 和其合作者的一系列计算,他们也采用保模赝势,但用的是平面波和 Gaussian 轨道的混合基,其计算针对金属 Zr,Nb 和 Mo(Ho 等,1982,1984a,b;Chen 等,1985),表1-3概括了其重要结果。首先注意 N 点声子频率,我们发现计算与测量频率普遍符合。在 Zr 的例子中,"不稳定"结果是指图1-39所示事实,图中对二种横模作出了总能对位移的变化图。"不稳定"指的是在原点曲率为负,有限位移后才出现能量极小。表1-3引用的实验值是在高温下得到的,此时 Zr 确实是 b.c.c.,但当温度降至1100K 以下时,它会经历一个相变,成为 h.c.p. 结构。值得指出的是测量频率非常小,这就是表示相变的所谓"软模",计算得到的不稳定性标志了相同的事实。这个 b.c.c.-h.c.p. 转变叫做马氏体相变。在这个变化中涉及的不是原子扩散,而是集体运动,这意味着仅需考虑几个变换坐标或"序参量",对这 b.c.c.-h.c.p. 转变早就由 Burgers(1934)建立了。序参量和 N 点的 T_1 声子模所起的特殊作用很容易作出图示(Chen 等,1988b),图1-40(a)

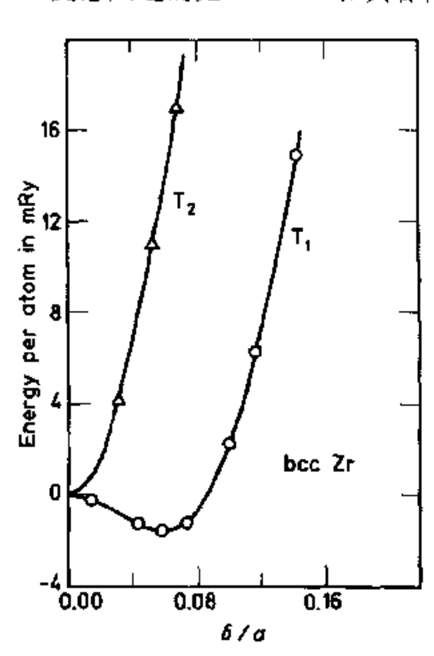


图1-39 Chen 等(1985)给出的 b.c.c. Zr 的总能对两横模的位移的变化

中，箭头表明对这种声子相应的 b. c. c. 元胞中的原子位移方向。所示位移模式在整个晶体中重复，所以有一个与初始 b. c. c. 晶胞对称性不同的简单周期结构。当二个(110)面[其中一个为(a)中阴影部分]放进纸面，如图1-40(b)，可以看见合适大小的定态 T_1 位移就几乎产生出一个六角结构；只有 θ 角(109.5°)需要变到 $\theta'=120°$[图1-40(c)]同时伴以剪切位移。这二个坐标(剪切应变和声子位移)就足以得到 b. c. p. 结构。对 Zr，作为二个坐标(序参数)的函数的完整的能量面还未被确定，但最近关于 Ba 在压力情况下的计算(Chen 等，1988b，Ho 和 Harmon，1990)和 Na 的计算(Ye 等，1990)，显示了这些能量面并有力地建立了示于图1-40中达到平衡的能量学。

表1-3 Mo，Nb 和高温 b. c. c. 相 Zr(Chen 等，1985)的 N 点(1，0，0)π/a 横振动模，以及 Mo 和 Nb (Ho 等，1984a，b)H 点(1，0，0)π/a(记作 $L(2/3,2/3,2/3)$)纵声子模的计算和测量值的比较。理论值据称收敛到±0.1THz

Phonon frequency (THz)	Mo		Nb		Zr(b. c. c.)	
	Exp.	Calc.[a]	Exp.	Calc.[a]	Exp.	Calc.[a]
T_1 at N ($u\parallel\langle 1\bar{1}0\rangle$)	5.73±0.06	5.8	3.93±0.06	4.3	1.00±0.05	unstable
T_2 at N ($u\parallel\langle 001\rangle$)	4.56±0.06	4.0	5.07±0.10	5.1	3.94±0.07	3.6
L at H ($u\parallel\langle 100\rangle$)	5.51±0.05	5.0	6.49±0.10	6.4		
$L\left(\frac{2}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$	6.31±0.04	6.1	3.57±0.06	3.6	$(1.2)^b$	

[a] as quoted by Chen 等(1985) 或 Ho 等(1984)；[b] value in parentheses taken from Fig. 1 of Ho 等(1984a).

·p. 98·

回到表1-3收集的数据，我们发现计算与测量的 Nb 的 H 点声子频率符合得很好，但 Mo 就没那么满意，在这种声子的位移引起的畸变结构下，Mo 的能带在费米能级处，在费米速度数值大面方向相反的能带之间发生大能带分裂(Ho，等，1984)。其原因是在费米面附近 b. c. c. 能带有明显雀巢特征(nesting)。在等电子的 Cr 中，相同的雀巢特征将在1.4.2.3节给以较详细的讨论，那里它产生一个波矢接近 H 的自旋密度波。Mo 中电子态与声子的强耦合也许正意味着 Born-Openheimer 近似的失效。实际上，这使得 Fu 等(1983)去研究这个近似，但他们发现近似是正确的，而在费米能附近观察到的电子态的多体重整化效应，量级与表中我们注意到的偏差相同，细节在 Fu 等(1983)的文章中给出。

·p. 99·

最后，L(2/3，2/3，2/3)声子令人感兴趣，因为它又一次与有一定重要性的 Zr 的初期相变紧密联系。Ho 等(1984a)声称，其研究纵模的动机是在表1-3中的金属的声子频率的显著差别。对于 Nb，纵(111)声子支在(2/3，2/3，2/3)附近出现一个凹坑，面对 Mo 同样的分支则是平的，Zr 的这个凹坑比 Nb 还显著。以前提到过，Zr 在约1000K 以下经历一个相变，成为 h. c. p. 结构。当然，存在一个通过掺杂或加高压变到所谓 ω 相的转变与之竞争。从 b. c. c. 到 ω 的相变引起的原子位移与 L(2/3，2/3，2/3)声子模的偏振矢量方向相同，由此引起的 b. c. c. 元胞的变形可通过垂直于[1，1，1]方向的三个邻近原子平面清楚看出，

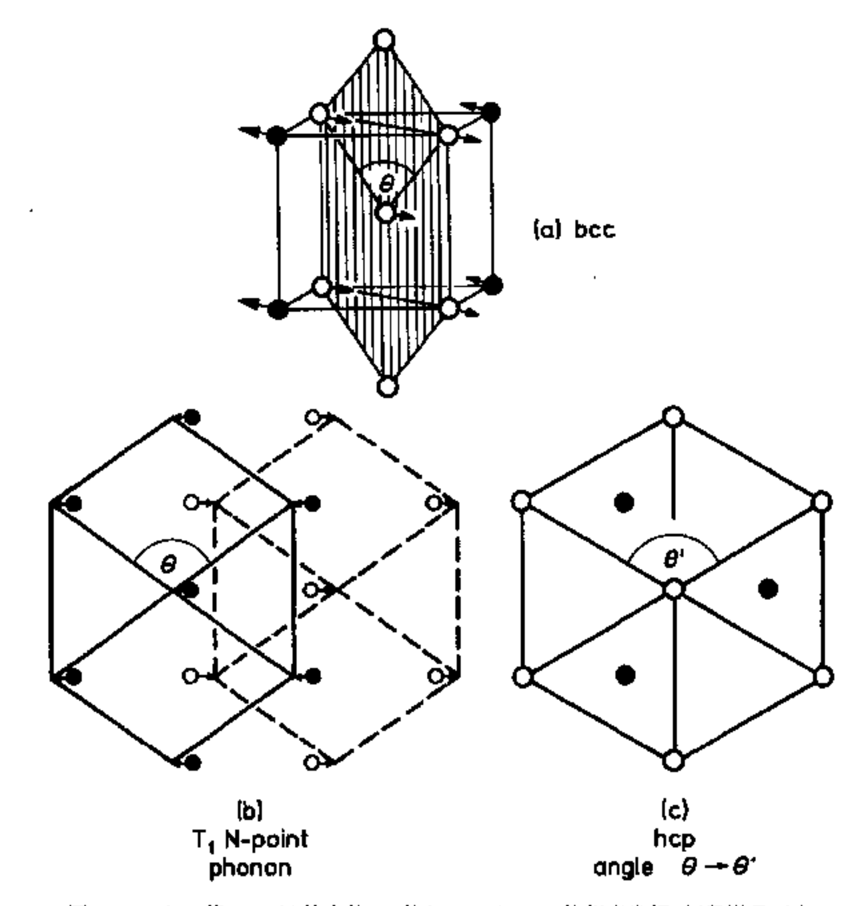


图1-40 Chen 等(1988b)给出的 Ba 的 b.c.c.-h.c.p. 的相变坐标(解释详见正文)

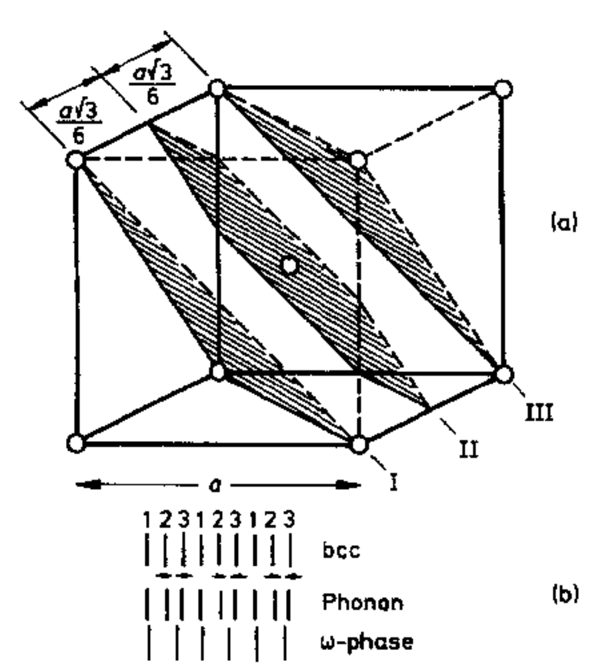


图1-41 Ho 等(1984a)给出的对应 $L(2/3,2/3,2/3)$ 声子的 Zr b.c.c. 元胞的形变(解释详见正文)

如 Ho 等(1984a)给出的图1-41所示。形变对应于让一个平面(标记为1)不动，而让一对邻近平面(标记为2和3)相对或相反移动。如果平面2和3如图1-41(b)所示重合到一起，这结构就是 ω 相。附带说一句，它可以由六角 ZrB_2 结构将硼原子换为 Zr 得到。

图1-42取自 Ho 等(1984a)，给出对 Mo，Nb 和 Zr 计算的总能随与 L(2/3，2/3，2/3)模对应的晶格位移的变化。分析零位移附近曲率得到的频率值在表1-3中给出。Ho 等人(1984a)也得到非简谐效应的数据。但是对 b.c.c. 的 Zr，所计算的曲线很有趣；计算出的势阱强烈非谐，在零位移处是亚稳的。总能极小出现在当两个 b.c.c.(111)面重合形成的 ω 相，计算能量差为每个原子0.045eV。

我们强调计算中没有考虑温度效应，但是高温下 b.c.c. 相的稳定性被认为或者源于其较高的晶格振动熵，或者源于势中很强的三阶非简谐项对温度的依赖性。

·p. 100·

最后我们也许应问，是否这里讨论的这种计算能在物理上解释 Zr，Nb 和 Mo 中相差巨大的声子频率，从而提供一个模型以理解有过大量研究的（Hickman, 1969; Sass, 1972）IVB 族金属合金中的 ω 相。一种方法是摒弃计算机给出的多余的数据，转而使用一个简化模型以作解析处理。实际上 Heine 和 Samson（1983）对此已作了更广泛的研究，他们使用紧束缚能带中的一个相当普遍的定理，除了别的结论外（我们以后再讨论它们），他们表明三重超晶格（这里 ω 相的一个样例）当 d 带约为1/3满时是稳定的，正如 Zr 一样。于是这个问题（或者是问题的一部分）在一个电子结构的模型中（它也被用于图1-36所示的一系列晶体结构）找到了一个数学解答。另一方面，也可以处理那些数据，从中寻找不因模型的简化而变得含混的物理解释。这不是很容易，还没找到一个真正有启发性的模型，但是 Ho 等（1983）对力定理的细致使用，及 Ho 等（1984a）对电荷密度变化的分析已经得到了一个解释，简述如下：纵声子频率随着 Zr 到 Mo 的价电子数的增长而系统地增长，表明这种异常不是与费米面的尖锐的结构相联系，而是由于一种电子结构的作用，它表现在成键类 d 电荷密度沿着 b.c.c. 晶格中最近邻（111）方向的增长。

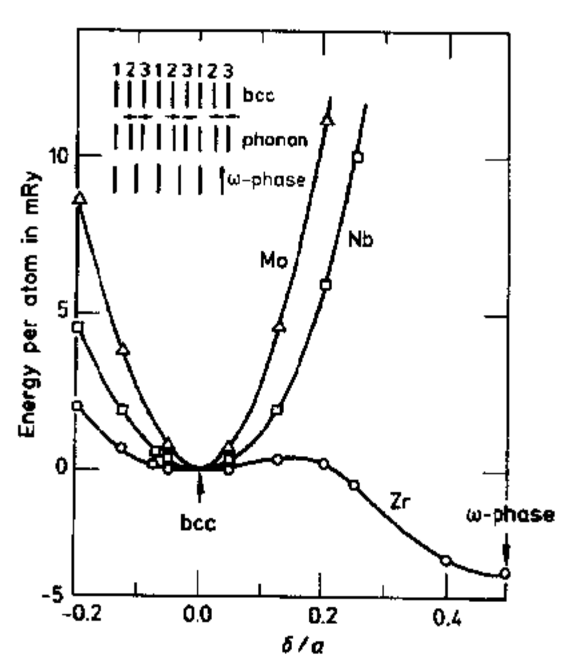


图1-42　Ho 等（1986a）给出 Mo，Nb 和 Zr 的总能的作为对应 $L(2/3,2/3,2/3)$ 声子的原子位移的函数

由于增加的占据 d 态加强了定向成键，使得频率增长，因为它产生了键弯曲力，利于回复到平衡位置，很像共价键半导体。ω 相变涉及很大位移，驱动机制源于费米面附近能带结构的移动。这些移动使得占据态发生变化，引起电荷密度改变，导致在高密度平面（2和3重合的平面）出现离域化的 sp 电子（Gooding 等，1991）。

能带理论在精确计算总能上的应用还没有太久，对材料物理肯定是很重要的。但据我们所知，对本小节未讨论的金属还没有很多研究。我们相信，这种情形会随着我们理解的提高，更多的超级计算机及更好的算法的出现而改变。

1.4.2　磁性单质材料

·p. 101·

本小节的目的是综述过渡金属磁性的知识，主要集中在用局域自旋密度泛函近似的能带理论所获得的基态性质。我们从铁磁金属开始，然后扩展到反铁磁金属。由于 Curie 温度的问题仍有困难，我们仅给予简略讨论，但将加进一些新的进展。

当我们用“能带论”一词时，显然不是指各自独立的巡游电子，因为交换关联已被包含

在有效势里(1.3节)。然而在某些定义中(Mott,1964),电子是巡游的是因为它们参与了费米面上的态。尽管如此,它们形成的不一定是非局域的磁矩,还是可联合起来以致产生相当局域的磁矩。下面我们用到的"Stoner"理论,也并非原封不动地按最初提出的形式,而仅用于基态。对于基态,该理论给出一个基于原子内交换的铁磁不稳定性判据,这几乎正好是 Stoner 的最初假设。

1.4.2.1 Stoner 理论

原则上,从能带结构计算得到磁矩的方法相当简单,只需分别对每一个自旋方向,$s=+1$和 $s=-1$,用数值方法解出薛定谔方程(或它的标量相对论形式),即

$$(-\nabla^2+V_0+sV_1)\psi_{sk}=\varepsilon_{sk}\psi_{sk} \tag{1-467}$$

这里 V_0是与自旋无关的有效势,V_1是依赖于自旋的[用方程(1-427)很容易推导出 V_0和 V_1]。计算应从两种自旋方向电荷密度不同开始,也就是从按:

$$m=n_\uparrow-n_\downarrow \tag{1-468}$$

定义的磁矩不为零开始。这里

$$n_s=\int_\Omega\sum_k|\psi_{sk}(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}^3r \tag{1-469}$$

是自旋 s 的电荷密度积分,按照通常的办法,求和从最低能态开始填充,直到共同的费米能,并使单胞是电中性的,即

$$Z_\mathrm{V}=n_\uparrow+n_\downarrow \tag{1-470}$$

Z_V 表示原子价。计算必须自洽,它收敛到 $m=0$,或对 Fe,Co,Ni(包括 Gd)收敛到非零的 m 值。如果计算正确,m 的计算值将很好地符合实验值(究竟符合得多么好,将在以下看到)。两个自旋方向的能带结构不同,使我们能够定义能带劈裂(称为交换劈裂)$\Delta\varepsilon_k$,并借助于关系:

$$\langle\Delta\varepsilon_k\rangle=I\cdot m \tag{1-471}$$

得到交换常数 I。

·p.102·

虽然实际计算的确是这样做的,但是从非磁情况开始,然后寻找磁矩逐渐形成的条件会更有启发性。正如当位移和序参量一致时,声子可以标志一种相变,自旋密度小的失衡可用来决定非磁状态是否稳定。我们假设,稍微改变一下自旋密度,使之产生一个小的非零磁矩 m。这就需要自旋被翻转,增加自旋向上的电子数,减少自旋向下的电子数。使得自旋向上的费米能上升,自旋向下的费米能降低,从而使动能增加$\frac{1}{2}m^2/N(E_\mathrm{F})$。另一方面,同类自旋电子数目不断增加,仅作用在同类自旋电子之间交换能也得到增益$-\frac{1}{2}Im^2$。与非磁态相比,总能变化:

$$E=\frac{1}{2}[m^2/N(E_\mathrm{F})][1-IN(E_\mathrm{F})] \tag{1-472}$$

假如

$$IN(E_\mathrm{F})\geqslant 1 \tag{1-473}$$

显然此非磁系统相对铁磁有序是不稳定的,这就是著名的 Stoner 判据。因为总能对磁化

强度的二阶导数的倒数是均匀自旋磁化率 χ，我们得到：

$$\chi = N(E_F)/[1 - IN(E_F)] \tag{1-474}$$

这就是众所周知的交换增强磁化率。

上述论证不是方程(1-472)到(1-474)关系的证明，只是说明了它们的合理性。正确推导相当复杂，已被 Vosko 和 Perdew(1975)以及 Gunnarsson(1976)分别根据自旋密度泛函理论推出。重要的是，他们的推导给出了“交换积分”I 的表示式。借助于关联函数 E_{xc}，I 可表示成：

$$I = \int d^3 r \gamma^2(\boldsymbol{r}) K(\boldsymbol{r}) \tag{1-475}$$

这里 $K(\boldsymbol{r})$是 E_{xc}对磁化强度导数的函数：

$$K(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial m^2}\right)_{m(\boldsymbol{r})\to 0} \tag{1-476}$$

γ 被定义为

$$\gamma(\boldsymbol{r}) = \sum_k |\psi_k(\boldsymbol{r})|^2 \delta(E_F - \varepsilon_k)/N(E_F) = \frac{1}{N(E_F)}\left(\frac{\partial n(\boldsymbol{r},\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = E_F} \tag{1-477}$$

这里函数$n(\boldsymbol{r},\varepsilon)$是从公式(1-379)令费米能为 ε 而得到的电荷密度。Janak(1977)用自洽能带计算对32种金属计算了交换积分 I(有时也称为 Stoner 参数)，随后 Eastman 等(1979)也做了计算。用这些 I 值和 Moruzzi(1978)给出的 $N(E_F)$值，我们在图1-43里，画出 Stoner 乘积 $I \cdot N(E_F)$对原子序数的变化曲线。显然，在此集合里，实验上仅有的铁磁金属 Fe，Co，Ni 正好满足自发铁磁序条件。这是一个重要的成就，因为在 Janak 的计算里只输入了原子序数和晶格结构。若将 Stoner 参数 I 和态密度分开考虑，Janak(1977)指出，在4d 过渡金属里未出现铁磁性是由于 $N(E_F)$和 I 两者都减小的缘故。假如任何一个和它们在3d 中对应的元素一样大，铁磁性就会出现在4d 族里。

·p. 103·

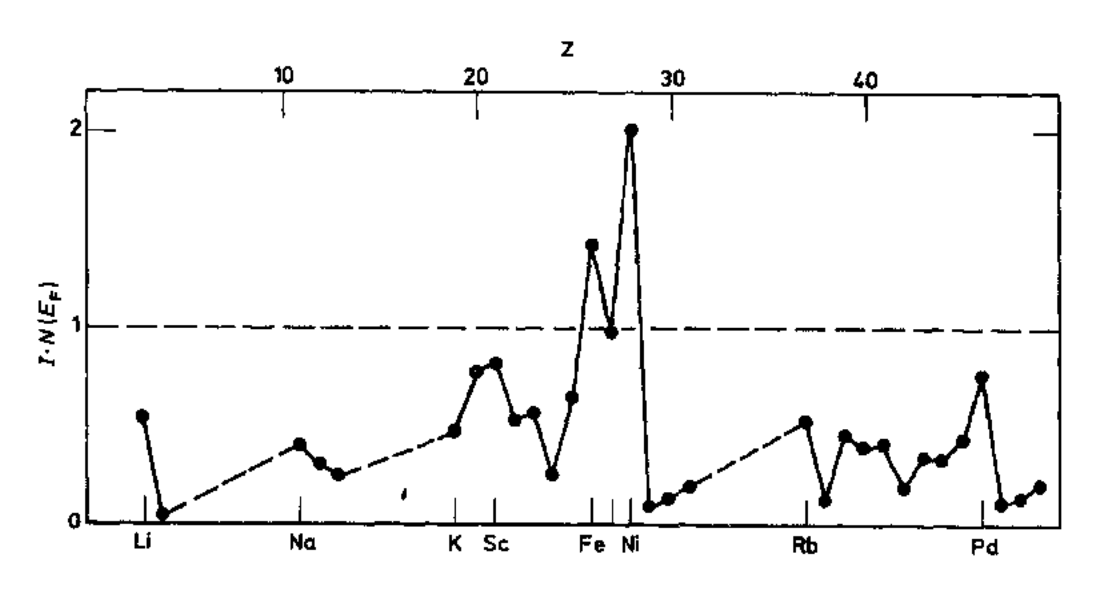


图1-43 某些金属的 Stoner 参数(数据取自 Moruzzit 等，1978)

现在我们再回到1.4.1.2节的图1-31并讨论 Fe，Co，Ni 的基态性质。因为图中的计算

略去了磁效应，所以4d 族比3d 族更接近实验值，这说明了磁效应对这些性质的重要性。从式(1-472)计算压力可以把上述论点定量化。因为 Stoner 参数 I 基本上不依赖于体积，由磁有序产生的压力被称作磁压力，可表示成：

$$P_M = -\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \Omega}\right)_M \tag{1-478}$$

这里 $\mathcal{T}$ 是动能：

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2}m^2/N(E_F) \tag{1-479}$$

为了简化，假设 d 带遵从 Heine 的定标律，$N(E_F) \propto S^5$，S 是 Wigner-Seitz 半径，从式(1-479)我们得到：

$$P_M = \frac{5}{3}\mathcal{T}/\Omega \tag{1-480}$$

这样，当磁矩产生时，磁压使晶格明显膨胀，因而减少了动能。自洽计算的结果定量地证实了这点，正如取自 Moruzzi 等(1978)的图1-44所示(对 Cr 和 Mn 的值是用式(1-480)估计的，其 m 值分别为 $m=0.45$和 $m=2.4$，我们强调指出这些金属不是铁磁的)。关于体模量，我们提醒读者注意在1.4.1.2节里，特别是图1-35研讨的变化趋势，显然磁化引起的原子体积的增加减少了 s 电子受到的压力，因而急剧地减小了体模量，正如取自 Moruzzi 等(1978)的图1-45所表明那样。最后，其他基态性质的描述被总结在取自 Eastman 等(1979)的图1-46里，与实验符合很好。在计算得到的平衡体积下(也用于以下讨论)，磁矩几乎被精确给出。Wang 和 Callaway(1977)，以及 Callaway 和 Wang(1977)在实验晶格常数下计算了磁矩和超精细场。在每种情况里都很好地描述了化学趋向，我们将在1.4.4.1节里在更广泛的意义上予以讨论；计算的其他量的大小也相当合理。Eastman 等(1979)在其评论文章中说，能够计算超精细场和它随压力的变化是特别值得注意的，因为超精细场(以 T 为单位：用52.4乘以在核处的原子单位的自旋密度)似乎本质上就是非局域效应。也就是说，核处的自旋密度来自被在3d 壳层价电子磁化所极化的 s 电子。可以设想，交换相互作

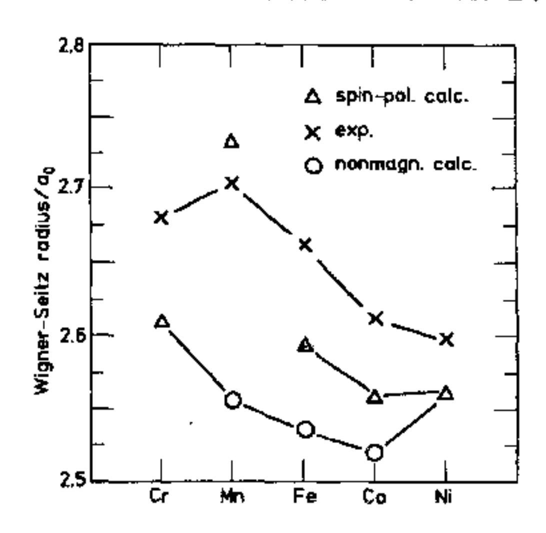


图1-44 Moruzzi 等(1978)所给的磁性3d 金属的 Wigner-Seitz 半径；叉(×)，圈(○)和三角(△)分别表示实验值，非磁性计算和自旋极化计算

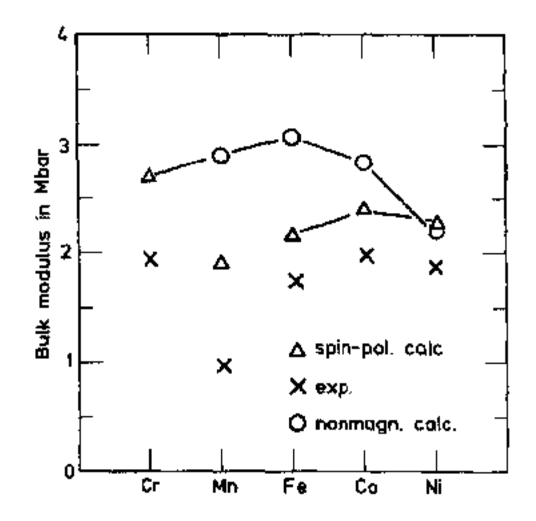


图1-45 某些3d 金属的体模量[取自 Moruzzi 等(1978)](符号同图1-44)

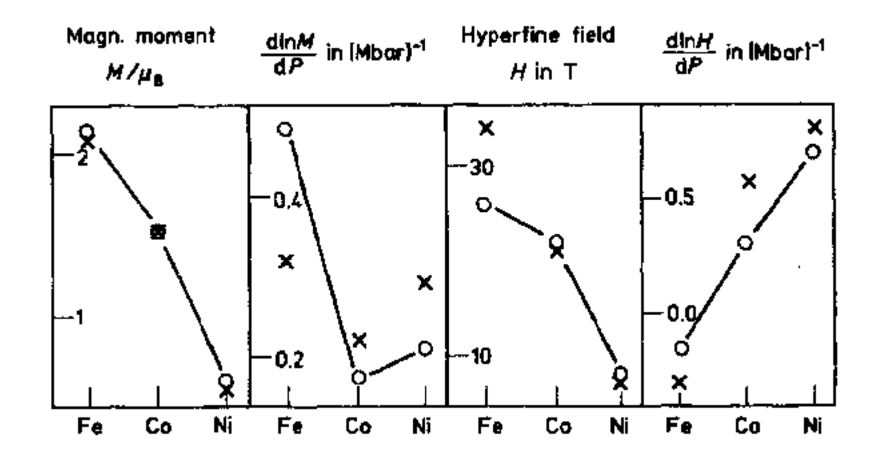


图1-46 Fe,Co,Ni 的基态磁性质；(×)和(○)分别表示实验值和理论值[取自 Eastman 等(1979)]

用的非局域性在这个方面是重要的。在这个意义上，局域自旋密度处理的成功多少有些出人意外。

•p. 104•

这小节讨论的磁有序产生的力学影响，对我们理解锕系元素和过渡金属氧化物的平衡体积也是重要的。图1-47取自 Andersen(1984)的工作，我们用这个著名的图，说明这些论述的含意。图本身已无需进一步解释。

在结束此小节时，我们简单介绍关于 Curie 温度的 Stoner 理论的表示。Stoner 定义 Curie 温度为使方程：

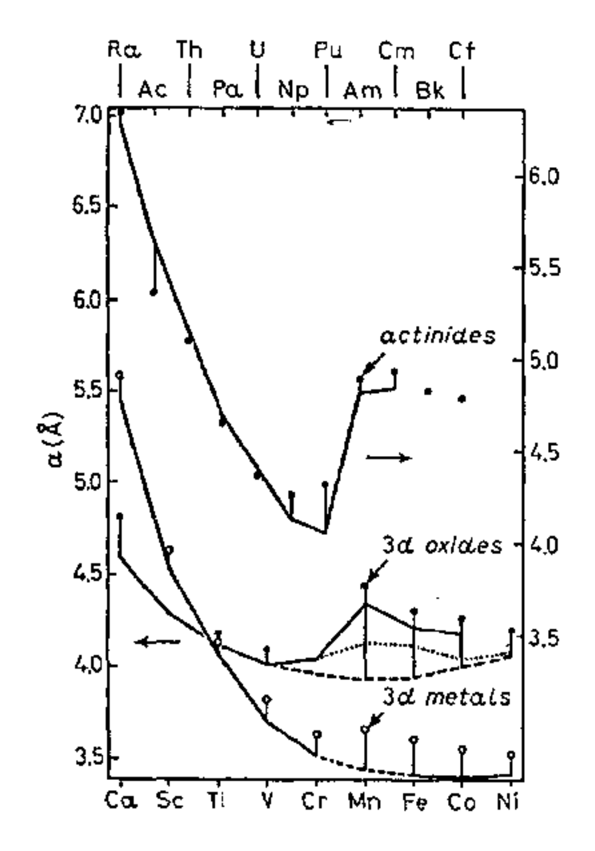


图1-47 3d 族金属(Mackintosh 等，1980)，3d 族单氧化物(Andersen 等，1979)和5f 锕系金属(Skriver 等，1978；Johansson 等，1980a；Johansson 等，1981)的实验和理论晶格常数。对 NaCl 结构的单氧化物，a 是晶格常量。对有各种密排晶体结构的单质金属，a 是有同样原子体积的 f. c. c. 结构的晶格常数。点为实验值，实线、点线和虚线分别为非铁磁或反铁磁、铁磁和非磁的计算值[数据经许可取自 Andersen，O. K.，Jepsen，O.，Glötzel，D. (1985) 所著的 Highlights of Condensed Matter Theory，Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"，Course LXXXIX：Bassani，F.，Fumi，F.，Tosi，M. P. (Eds). Amsterdam，North Holland，pp. 59 -176]

•p. 105•

$$I\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon+1=0 \qquad (1\text{-}481)$$

满足时的温度。函数 $f=f(\varepsilon)$是费米-Dirac 分布，当 $T=0$时，式(1-481)简化为 Stoner 判据公式(1-473)。然而，主要来自实验工作，但也来自理论工作的大量证据表明，式(1-481)定义的温度不是 Curie 温度。我们将在1.4.2.4节里再回过来简单讨论这个困难问题。

1.4.2.2 铁磁金属的能带结构

过去已做了大量的磁性金属的能带计算，比如 Asano 和 Yamashita(1973)以及 Callaway 与其伙伴(见 Callaway，1981；Moruzzi 等，1978；Hathaway 等，1985；Johnson 等，1984以及很多其他人)的早期工作。他们都给出了类似图1-48中 Callaway 和 Wang(1977)计算的铁磁 Fe 的能带结构的特征，图中实线表示自旋向上的能带(多数自旋能带)，虚线表示自旋向下的能带(少数自旋能带)。交换劈裂是显然的，但它对所有的能带和所有的 **k** 点不相同，因而其平均值$\langle\Delta\varepsilon_k\rangle$[公式(1-471)]应该适当定义。考虑费米能附近的态，对 Fe(图1-48)此值约为1.5eV。用计算得到的磁矩 $m=2.2(\mu_B)$，从式(1-471)得到 Stoner 参数为 $I\cong 0.68$eV。此值稍大于 Janak(1977)的值0.46eV，当然本不应期待完全符合，因为后者来自公式(1-475)，是假设无穷小的磁化强度推出的。

•p. 106•

在上小节已经看到，自洽能带理论很好地描述了基态性质，现在我们来探究能带结构

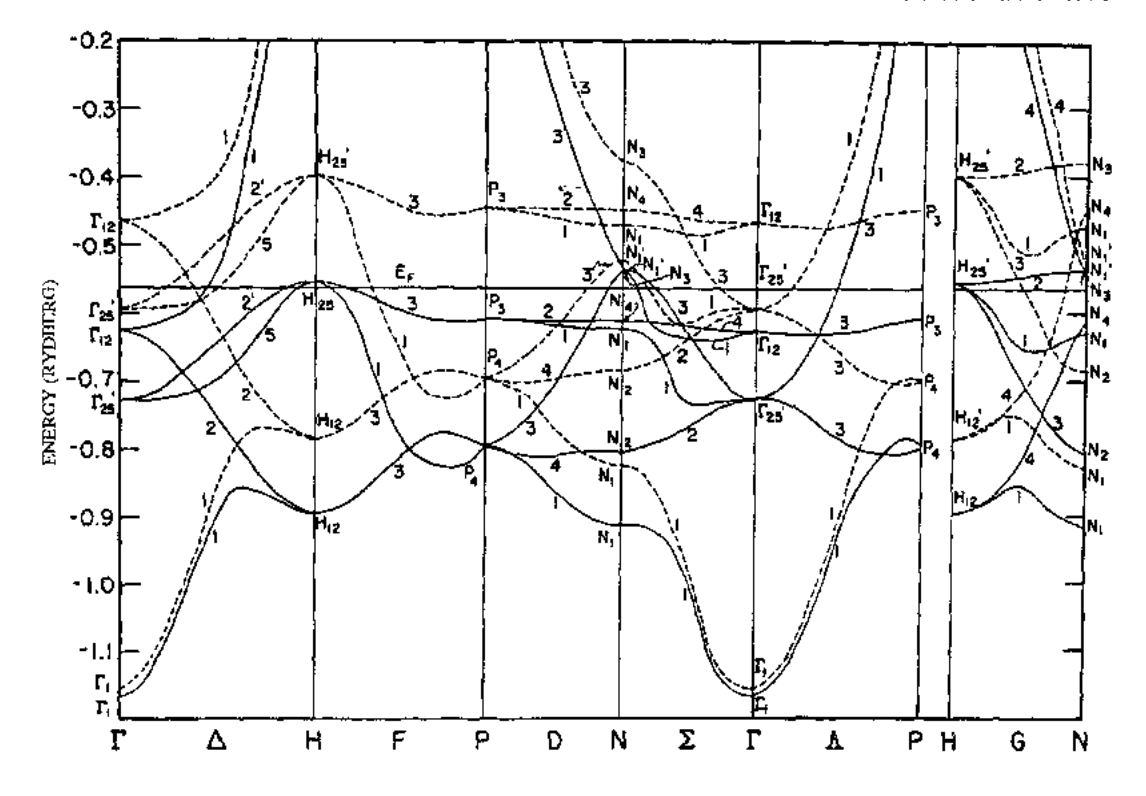


图1-48 铁磁 Fe 的能带(经许可取自 Phys. Rev. B 16, Callaway, J., Wang, C. S., Energy bands in ferromagnetic iron, 1977, p. 2095)

自身的正确性，即直接和实验比较。这个比较包括费米面的测量(通过 de Haas-van Alphen 效应)和能带色散(经由光电子发射方法)。我们提醒读者注意我们在1.3.1节中讨论激发态时的警告。虽然如此，我们仍将作这个比较，并将沿着类似的思路很快地给出进一步的评述。

Fe,Co,Ni 的费米面已被详细地研究，由于篇幅所限，这里不给出它们有趣的几何结构。读者可参考 Eastman 等(1979)，Lonzarich 等(1980)以及 Coleman 等(1981)的文章。一般来讲，除了一些较小但也确有兴趣的细节外，实验的费米面与能带结构计算符合。有关 Fe 的费米面的最近的讨论可参见 Hathaway 等(1985)的文章。

·p.107·

另一方面，角分辨光电子发射的数据表明，根据局域自旋密度泛函近似(LSDFA)而得到的能带结构提供了单粒子激发的描述，这个描述对 Fe 是合理的，对 Co 要差些，对 Ni 则更差(Eastman 等，1979)。我们首先仔细看看 Fe 的情况，比较图1-49中 Eastman 等(1979)的实验结果和计算的能带。实验的能带色散来自 Eastman 等(1980a,b)的光电子发射测量(圆圈和十字叉)；穿过费米能的数据(实心和空心三角分别表示多数自旋带和少数自旋带)来自 de Hass-Van Alphen 的实验。计算的能带(实线和虚线)是曾示于图1-48的 Callaway 和 Wang(1977)的自洽 LS-DFA 能带。有兴趣的是 P 点的交换劈裂 Δ，从 293K 的 1.5eV，减小到在 Curie 温度 $T_c=1043$K 以下不远的 973K 时的1.2eV。因而在 T_c 时交换劈裂很可能不消失(至少就局域而论)。Turner 等(1984)作了相当广泛的光电子发射测量，可和 Eastman 等(1980,a,b)的数据比较，此外 Turner 等还提供了在 BZ 中 N 点的新数据。

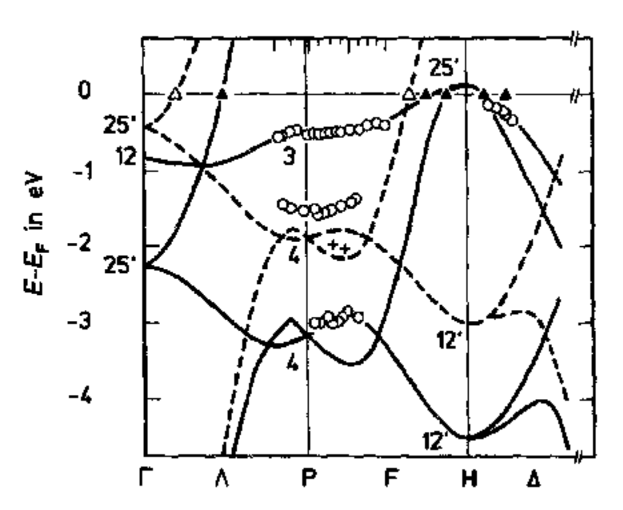


图1-49 Fe 的实验能带结构[取自 Eastman 等(1979)][▲和△代表从 dHvA 数据确定的与费米面相交的能带。实线和虚线分别表示 Callaway 和 Wang(1977)计算的多数自旋和少数自旋的能带]

这样，对若干不同的能带结构自身结果，以及实验数据，我们可以进行综合比较，详见表1-4。表中标明 M 和 H_1的二列是在相同的理论平衡晶格常数($a=5.23$a.u.)下得到的能带结构，但 M 列(Moruzzi 等，1978)采用 KKR 方法，而 H_1列(Hathaway 等，1985)采用全势(即没有形状近似，参见1.2.4.4节)LAPW 方法。另一方面，标明 C 和 H_2的列是用观测的实验晶格常数($a=5.406$a.u.)得到的能带结构。H_2(Hathaway 等，1985)采用的方法同 H_1，而 C(Callaway 和 Wang，1977)是用 LCGO(Gaussian 轨道线性组合)方法，势也没有形状近似。我们不清楚 C 和 H_2的数据为什么不同，但 C 和实验数据 T(Turner 等，1984)符合得十分好。然而，局域自旋密度泛函近似在决定平衡体积时带来的误差(这曾在1.4.1.2节里针对表1-2讨论过)，在算能带结构中误差会被放大，能带结构对晶格常数的变化非常敏感，经验表明，用实验晶格常数计算的和光电子发射数据符合最好。这个成功令人十分注目，但是基于自旋极化光电子发射测量的分析，Kisker(1983)认为这个好的符合是偶然

的。到目前为止，根据 Kisker 提供的有限数据来说明他的观点还有些困难，特别是从表1-4里包括了很多数据的观点来看。也许这个问题还没有完全被解决，最近的论述请见 Sakisaka 等(1990)的文章。

表1-4 Fe 的负束缚能和交换劈裂的实验值，及与4种不同的 LSDFA 计算结果的比较。所有数值均以费米能为参考点，以 eV 为单位

k point	M[a]	C[b]	H_1	H_2	T[d](exp)
$\langle \Gamma_{1\uparrow\downarrow} \rangle$	8.42	8.12	8.83	8.23	8.15±0.20
$\Gamma_{25'\uparrow}$	2.48	2.25	2.51	2.26	2.35±0.10
$\Gamma_{12\uparrow}$	0.97	0.86	0.99	0.94	0.78±0.10
$\Gamma_{25'\downarrow}$	0.45	0.43	0.69	0.34	0.27±0.05
$H_{12\uparrow}$	5.17	4.50	5.28	4.64	3.80±0.30
$H_{12\downarrow}$	3.71	2.99	3.71	2.99	2.50±0.30
$P_{4\uparrow}$	3.50	3.17	3.57	3.18	3.20±0.10
$P_{3\uparrow}$	0.68	0.53	0.72	0.72	0.60±0.08
$P_{4\downarrow}$	1.95	1.83	2.17	1.71	1.85±0.10
$N_{1\uparrow}$	5.24	4.75	5.41	4.82	4.50±0.23
$N_{2\uparrow}$	3.65	3.27	3.74	3.32	3.00±0.15
$N_{1\uparrow}$	0.94	0.86	0.96	0.93	0.70±0.08
$N_{4\uparrow}$	0.72	0.69	0.76	0.76	0.70±0.08
$N_{1\downarrow}$	3.92	3.60	4.16	3.52	3.60±0.20
$N_{2\downarrow}$	1.82	1.62	2.09	1.58	1.40±0.10
Exchange splittings					
$\Gamma_{25'}$	2.03	1.82	1.82	1.92	2.08±0.10
H_{12}	1.46	1.51	1.57	1.65	1.30±0.30
P_4	1.55	1.34	1.39	1.47	1.35±0.10
N_2	1.83	1.65	1.64	1.74	1.60±0.15
Simple averages of exchange splittings					
	1.72	1.58	1.60	1.69	1.58±0.3

[a] Moruzzi 等(1978)；[b] Callaway 和 Wang(1977)；[c] Hathaway 等(1985)；[d] Turner 等(1984)。

•p. 108•

对铁磁 Co(h.c.p. 结构)，情况不太令人满意。在实验方面虽有 Himpsel 和 Eastman (1980)的光电子发射数据，但仅给出沿着六角 z-轴的能带结构。遗憾的是，其他已有的测量，据我们所知，都还没有分析到可以和能带结构计算比较(Himpsel 和 Eastman 的测量除外)。Himpsel 和 Eastman 比较了他们的结果和 Moruzzi 等(1978)对 f.c.c. Co 的计算。正如他们所说的，虽然这个比较导致了成功的分析，但这个做法在各方面都不完全令人信服。早在1980年，对 h.c.p. Co 确实还没有自洽的能带计算。因而 Himpsel 和 Eastman 没有其他的选择，只能把 h.c.p. 晶体的测量和一个假设的 f.c.c. 体系的计算作比较。他们认

为只要将 f.c.c. 的能带图以 Γ 到 L 的中点对折，就是 h.c.p. 沿 Γ 到 A 方向的能带结构，但是这一看法并不十分正确。为了阐明此点，我们对 h.c.p. 钴在实验晶格常数下作了自洽的 ASW 计算，并得到了 h.c.p. 和 f.c.c. 的能带结构（用在 h.c.p. 几何里收敛的势作）。我们的结果给在图1-50，并分别画出自旋向上和自旋向下，为了简单，我们仅给出和实验结果比较的有关部分。实验结果也给在图1-50。直观检测表明，除了费米能 E_F 以下2eV 内的态外，对其余所有态，Himpsel 和 Eastman 的假设是正确的。特别要指出的是，在立方对称里标记为 Γ_{12}的态，在六角对称里被明显地移位，对刚好在 E_F 以下的自旋向下电子，我们找到一个态标记为 Γ_{6+}，此态与被 Himpsel 和 Eastman 标记为 $\Gamma_{12\downarrow}$ 的态很好地符合。表1-5给出了我们数值比较的结果，表中除了 Moruzzi 等(1978)的结果外，也包含了实验值。所给的标记是 Himpsel 和 Eastman 的，在 E_F 以下2eV 范围之内，它们不一定是合适我们

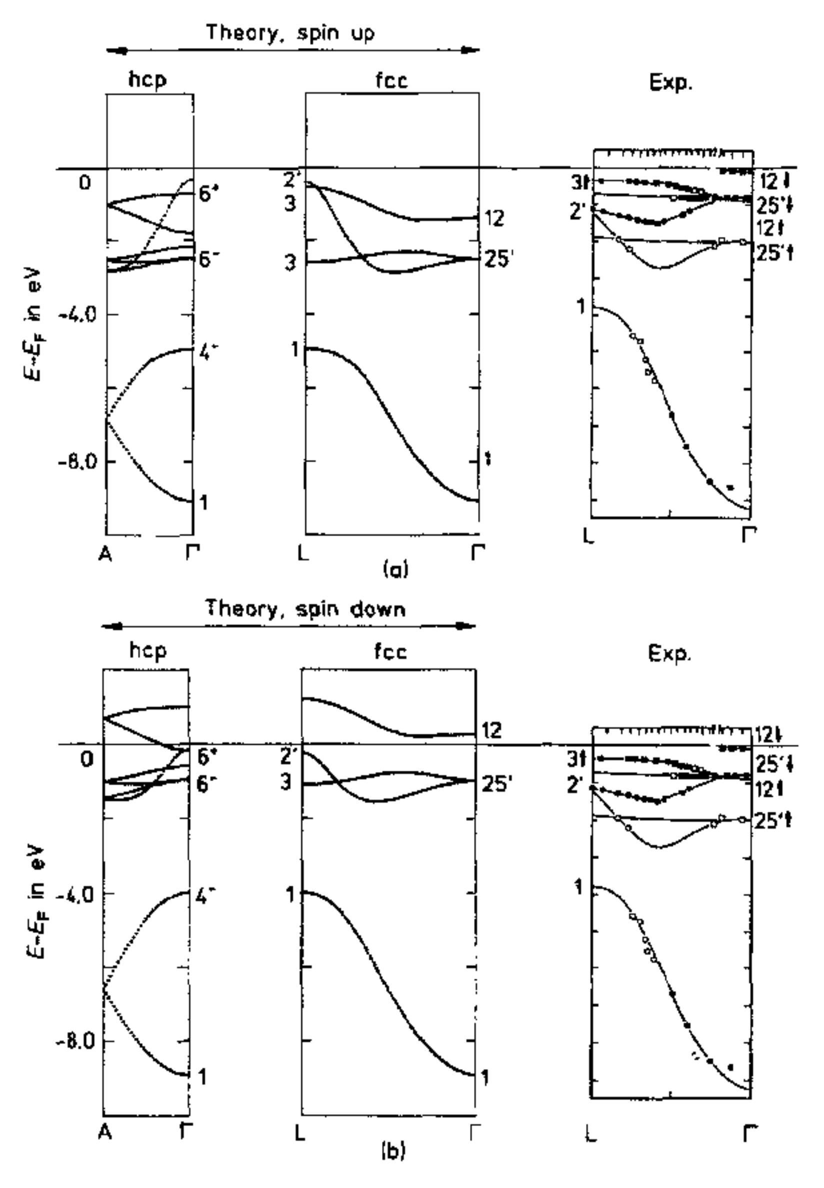


图1-50　用 ASW 方法对 Co 的 h.c.p. 和 f.c.c. 结构计算的 Co 的能带；图(a)为多数自旋能带，图(b)为少数自旋能带。实验能带结构由 Himpsel 等(1980)给出

ASW 结果的标记。除了在 E_F 以下2eV 内的问题外，我们的计算和 Moruzzi 等的差别是由于他们用了另外的理论平衡晶格常数。我们的结果与 Jarlborg 和 Peter(1984)的 LMTO 结果符合很好，如果不是因为比较的材料有限的话，我们已经可以认为理论与实验的符合是令人满意了。

•p. 109•
•p. 110•

表1-5　Co 的束缚能和交换劈裂的实验值，以及与二种不同的 LSDFA 计算的比较。所有数值均以费米能为参考点，以 eV 为单位

k point f. c. c.	*k* point h. c. p.	M[a]	ASW	H[b](exp.)
$\langle\Gamma_1\rangle$	Γ_1^+	−8.90	−9.0	−8.7±1.0
$\Gamma'_{25\uparrow}$	Γ_1^+, Γ_6^-	−2.65	−2.46	−2.0±0.3
$\Gamma_{12\uparrow}$	Γ_6^+	−1.43	−0.72	−0.9±0.2
$\Gamma'_{25\downarrow}$	Γ_1^+, Γ_6	−1.14	−0.94	−0.8±0.1
$\Gamma_{12\downarrow}$	Γ_6^+	+0.22	−0.17	−0.05±0.05
$\langle L_1\rangle$	Γ_4^-	−4.75	−4.47	−3.8±0.5
$L_{3\uparrow}$	Γ_5^+	−2.76	−2.15	−1.9±0.4
$\langle L'_2\rangle$	Γ_3^+	−0.23	−1.0	−1.5±0.2
$L_{3\downarrow}$	Γ_5^+	−1.28	−0.58	−0.75±0.2
$L_{3\uparrow}$	Γ_5^-	−0.53	−0.31	−0.35±0.05
Exchange splittings				
$\Gamma_{25'}$		1.51	1.52	1.2±0.3
Γ_{12}		1.65	0.55	0.85±0.2
L_3		1.48	1.57	1.15±0.4
Simple averages				
		1.55	1.21	1.07±0.4

[a] Moruzzi 等(1978)；[b] Himpsel 和 Eastman(1980)。

有关 Ni 的电子结构的文献非常多，不求完备，这里仅涉及 Callaway(1981和该文的参考文献)，Moruzzi 等(1978)，Anderson 等(1979)的理论工作，和 Eastman 等(1979)，Dietz 等(1978)，Maetz 等(1982)，Kisker(1983)以及 Martensson 和 Nilsson(1984)的实验方面的工作。结果扼要总结在图1-51里，其中(a)和(b)取自 Martensson 和 Nilsson 的文章，(c)取自 Moruzzi 等(1978)的 LSDFA-KKR 计算。这次取什么晶格常数不那么重要，无论我们取理论平衡晶格常数计算的能带结构(Moruzzi 等)，或在实验体积下计算，当和实验数据比较时情况大致相同：在图1-51(a)里，我们看见在左上角有两条标明自旋方向(箭头)的能带，看到的劈裂是交换劈裂，约为0.3eV，这是上述所引所有其他实验工作证实的值，此值与约为0.5eV 的计算值可比较，而0.5eV 也被上述所引所有其他计算所证实。

Martensson 和 Nilsson(1984)用他们称为半经验的能带拟合了他们众多的光电子发射数据。这些能带以实线表示在图1-51(a)和(b)里。它们与 Himpsel 等(1979)给出的光电子发射数据(图中的圆圈)的比较见图1-51(a)，与 Moruzzi 等(1978)计算的少数自旋能带

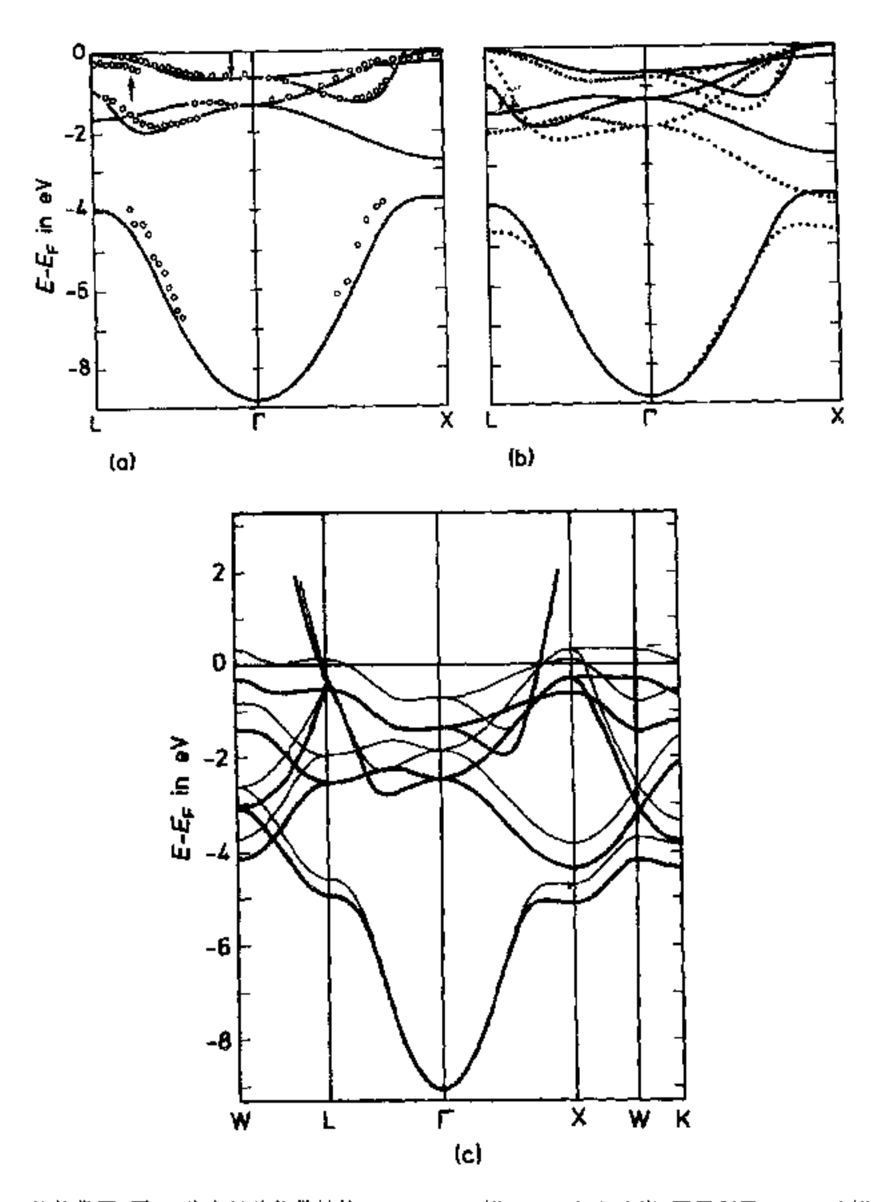


图1-51　Ni 的能带图。图(a)为半经验能带结构(Martensson 等,1984)和实验值(圆圈所示,Himpsel 等,1979)的比较;图(b)为半经验能带结构(Martensson 等,1984)和能带计算值(Moruzzi 等(1978)的比较;图(c)为自旋极化能带结构(Moruzzi 等,1978)。粗线和细线分别表示多数和少数自旋的能带

[图1-51(c)]的比较见图1-51(b),在图中计算的能带被稍微移动;人们可清楚地看到,测量的 d 带宽度与计算的宽度比较约小30%。这与其他工作一致。对此矛盾迄今还没有一个普遍接受的解释,但是早在1979年所做的某些分析似乎仍是有道理的(Eastman 等,1979):在局域密度泛函近似下,电子的动力学行为被看成一个中性准粒子的行为.也就是说,在这个理论里,对交换和关联的处理的分析表明(Kohn 和 Vashishta,1983),当一个电子在系统中移动时,带着一个使其中性化的"空穴"。这个空穴存在于其他电子的分布中,它的体积在理论上允许"改变";也就是说,在局域电子密度大的地方此空穴的空间小,而当它粘靠的电子移到低平均电子密度区时,体积可膨胀。但是,对空穴的描述是非常近似的;空穴牢牢地钉在电子上,其形状可用均匀电子气做近似。这尤其意味着当电子的相关

运动带有原子的特征时，例如引起自由原子的多重结构的相关运动，局域密度理论则不适用。对关联的这种简单描述的适用边界正好出现在3d过渡金属里。从好些方面看，在镍中双粒子效应不能忽略。这样，在光电子发射过程作为终态的空穴的自能，似乎要引起小的交换劈裂(Liebsh，1979)。除了较窄的d带外，正是这个效应是基于局域自旋密度近似的自洽的能带结构计算得不到的。

·p.111·

1.4.2.3 反铁磁金属和竞争相

在转入纯金属的反铁磁性课题以前，我们首先提出下述问题：为什么反铁磁性被限制在3d过渡族里处于中部的元素(Cr，Mn和f.c.c. Fe)。这个问题较早被Moriya(1964)回答，近年来又被人们以各种方式作了回答(Hamada，1981；Heine和Samson，1983)。我们在和ω相的稳定性(见1.4.1.3)相联系时，参考了Heine和Samson的工作，说他们用一个关于紧束缚能带的一般定理，回答了许多相的稳定性问题。他们发现，在过渡族金属中部，金属一般来讲有趋于反铁磁性、趋于有序AB合金结构，和一个基于二倍超晶格的晶格畸变的倾向。表述中有关磁性的物理内容，可用最简单的形式解释如下：一个在反铁磁晶体中运动的电子，在两个子晶格上受到方向相反的交换关联力，而且以如下方式极化每一个子晶格，即在一个子晶格上磁化[公式(1-468)]是正的，而在另一个子晶格上磁化是负的。因而情况可以和双原子分子的状态相比较(Williams等，1982)。略去画在图1-17里的波函数的所有摆动，在图1-52里我们图示了由于两原子状态之间的能量差引入的双原子分子状态的反对称性，这两个原子状态相互作用形成成键态和反键态的混合。这个物理效应的一个重要方面是共价键中的离子成份。它反映了由于成键分子轨道的电荷集中到具有更低能级的原子上以获得能量。离子性和反铁磁性之间的联系在于，交换相互作用可以在一个

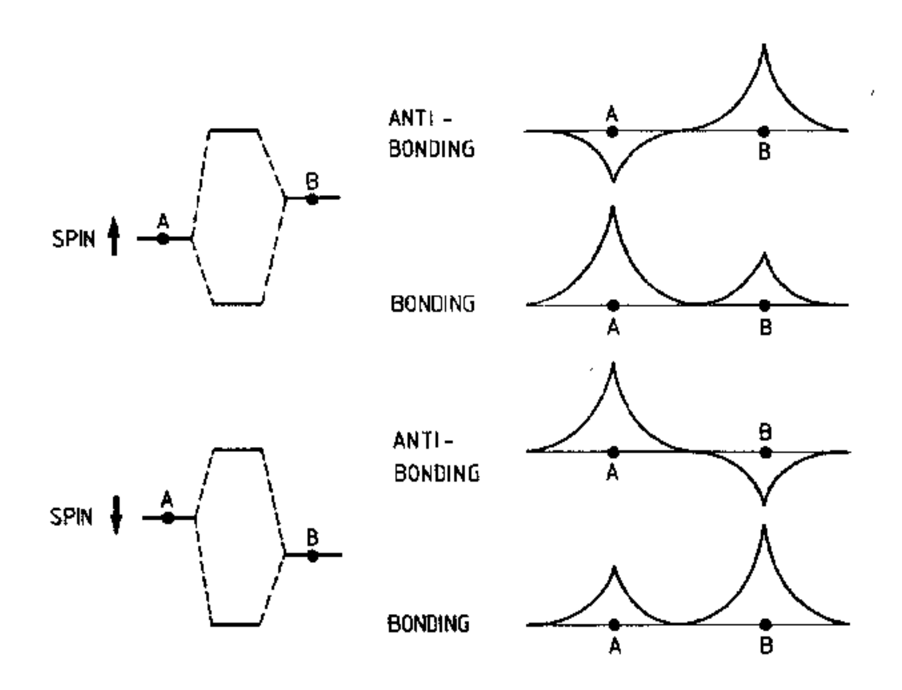


图1-52 成键和反键轨道示意图

子晶格上降低一种自旋状态的能量。成键分子轨道(或能带状态)利用这些交换能量差,在那里安置更多的电荷。同样,对另一种自旋,成键的分子轨道(或能带状态)在另一个原子或另一子晶格上集中电荷。不同自旋在不同原子或不同子晶格上的集中,正是我们所说的反铁磁性。然而,应当注意,反键分子轨道(或能带状态)以正好相反的方式集中电荷。因而为了以这种方式利用交换相互作用,系统应该优先占据成键能级,这正是反铁磁性和半满d带之间的联系。我们利用b.c.c. Mn的自洽ASW计算得到的态密度把我们的解释具体化。

•p.112•

•p.113•

锰有四种同素异形体,但只有一种是简单的b.c.c.晶体结构。这就是正好在熔点以下、存在于1134℃和1245℃之间的δ-Mn。不幸的是并不知道它的磁矩。用实验晶格常数(a=3.081Å)计算,得到每个原子的磁矩为$3\mu_B$(Kübler,1980b)。两个子格是相互嵌套的简单立方,正如CsCl结构,其态密度见图1-53,图中的(b)重复了图1-52的图解波函数。它可以帮助我们识别图(a),作为自旋朝下的态密度,在子晶格A上它是少数自旋电子,而多数自旋电子在子晶格B上;它同样(见图1-52)可以帮助我们识别图(c),作为自旋朝上的态密度,在子晶格A上是多数自旋电子,在子晶格B上是少数自旋电子。这个对称性导致了与铁磁能带不同的自旋简并的能带结构。比较图1-53和铁磁Fe的态密度图1-54,可进一步看到反铁磁情况和铁磁情况之间的差别。显然,图1-54基本上是一条曲线,只是由于交换劈裂,使两类自旋的曲线向相反方向移动;而图1-53的两条曲线由于谱峰强度错位而不同。在讨论Cr以后我们再回到Mn的情况。

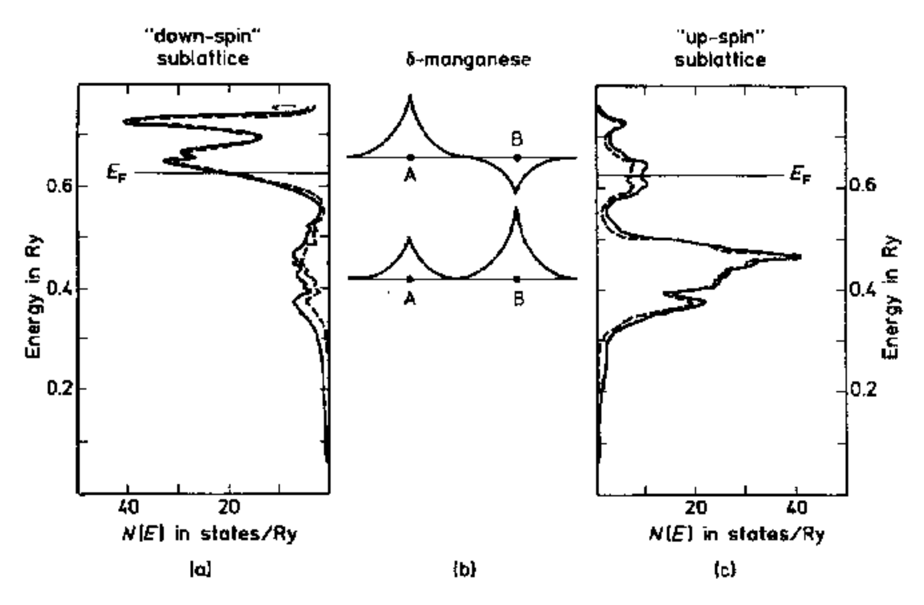


图1-53 δ-锰的态密度。图(a)为自旋向下的子晶格的态密度;
图(b)为取自图1-52的轨道图;图(c)为自旋向上的子晶格的态密度

•p.114•

铬的情况特别有趣。早在1962年,Lomer(1962)就提出Cr是反铁磁性的,因为它有特殊的被称之为"雀巢"的能带结构特征,在Mo的声子频率里我们已经涉及到了(和表1-3相联系的1.4.1.3节)。但是在深入探讨这个机制以前,我们想强调Heine和Samson

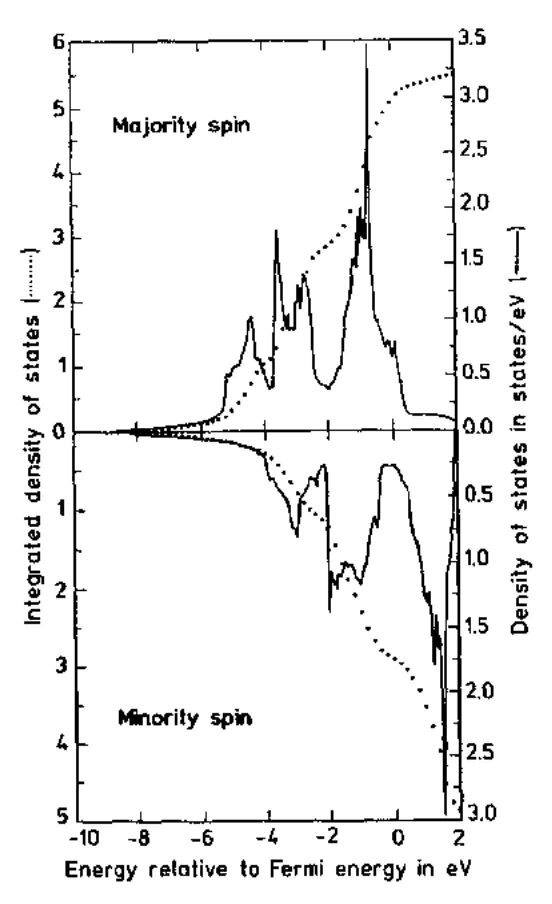


图1-54　Fe 的态密度和积分态密度(取自 Moruzzi, V. L., Janak. J. F., Williams, A. R. 所著 Calculated electronic properties of metals(1978) (Pergamon Press, PLC)

(1983)的论述,此论述把我们带回此小节的开始:假如我们有一个好雀巢结构的费米面,那么费米能附近的状态就特别重要,它将影响精细的平衡(正如我们将看到的),或者甚至提供额外的帮助使得 Cr 或为磁性或为非磁性;然而这个效应不会改变那个占主导地位的普遍论点,即半满 d 带使 Cr 具有变为双倍超晶格(即反铁磁性)的固有倾向。

现在从费米面雀巢结构的概念开始,我们适当地用新的能带结构信息,在图1-55里给出 Laurent 等(1981)用自洽的 LCGO 计算的非磁 Cr 的结果。费米面在(001)面上的截面由中心在 Γ 点的电子表面和中心在 H 点的空穴表面所组成。现在我们先略去其他细节。因为 Laurent 等得到的能带结构和 ASW 计算(Kübler, 1980c)的结果符合得相当好,我们将用它作进一步的考虑,这里我们不给出他们能带结构的结果,但读者可以看看图1-56a,以证实我们关于费米面的描述。从图1-55可看到,那里有一个电子和空穴表面的平行部分,可用一个刚性平移使之相合,例如用画在图1-55里的矢量 $\boldsymbol{q}$ 来定义所需的平移,这个费米面的特征不是不寻常的,例如,在 Mo 和其他更复杂的体系里都

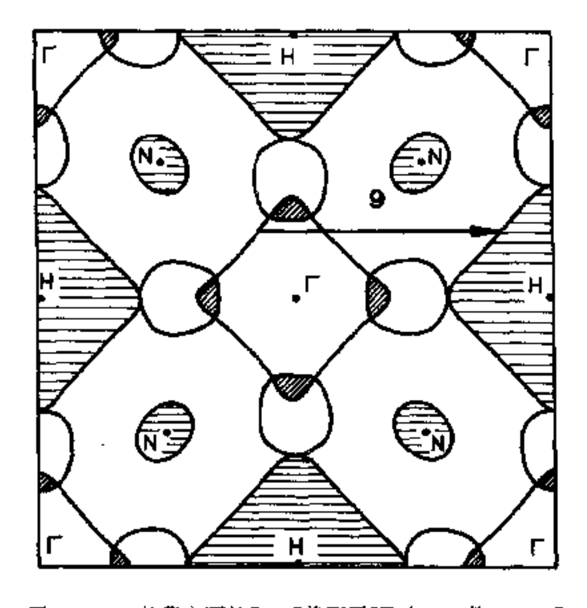


图1-55　Cr 的费米面的[001]截面图[取自 Fry 等(1981)]

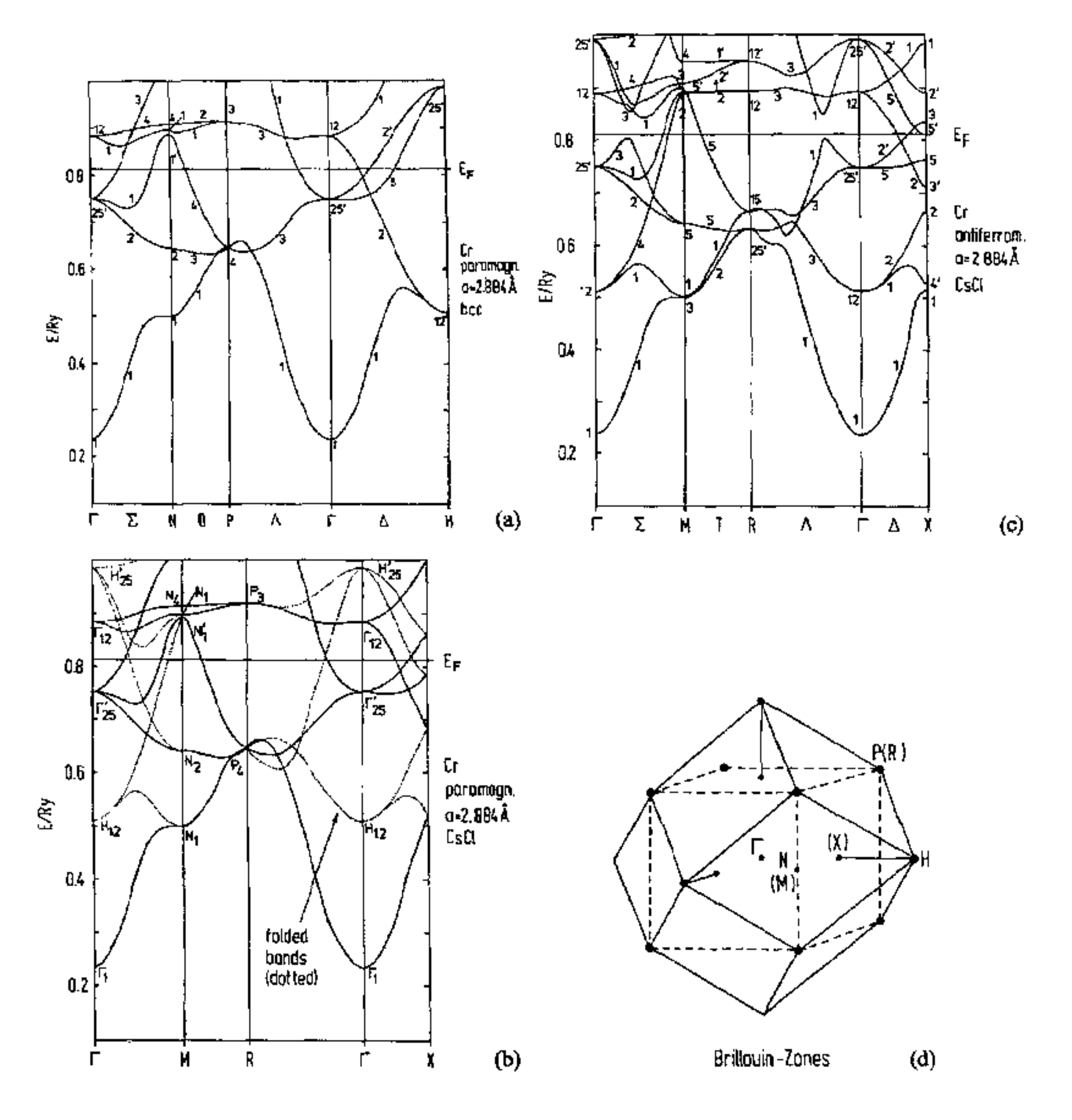


图1-56　Cr 的能带图。(a) b.c.c. 结构，顺磁计算；(b) CsCl 结构，顺磁计算；(c) CsCl 结构，反铁磁计算；(d) 与 b.c.c. 和 CsCl 结构相对应的 Brillouin 区

存在，它被称做雀巢结构。因为它对自旋磁化率 χ(或任何广义的极化率)有大的影响，因而在物理上是重要的。

这里我们不能详细讨论，有兴趣的读者可参看例如 Jones 和 March(1973)的论文。为了给出可信的物理图象，我们首先提醒读者注意公式(1-474)里的均匀自旋磁化率。它的发散性意味着铁磁(即无限波长)不稳定性。假如下面我们问，对一个用波矢 $\boldsymbol{q}$ 表示的有限波长的小扰动，系统将如何响应，我们得到形式为

·p. 115·

$$\chi(\boldsymbol{q}) = \frac{\chi_0(\boldsymbol{q})}{1 - I\chi_0(\boldsymbol{q})} \tag{1-482}$$

的自旋磁化率，当 $\boldsymbol{q}$ 趋于零时这里的函数 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 趋于费米能处的态密度。一个众所周知的 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 公式是

$$\chi_0(\boldsymbol{q}) = \sum_{k\nu\mu} \frac{[f(\varepsilon_{\nu k}) - f(\varepsilon_{\mu k-q})]}{\varepsilon_{\mu k-q} - \varepsilon_{\nu k} + \mathrm{i}\delta} \cdot |\langle \boldsymbol{k}\nu | \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} | \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}\mu\rangle|^2 \tag{1-483}$$

·p. 116·

(可参看 Jones 和 March(1973)以及理论固体物理的其他著作)。在公式(1-483)中，ν 和 μ 是能带标志，δ 是一无穷小量，$f(\varepsilon)$ 是费米-Dirac 分布函数；矩阵元是以明显符号表示出的 Bloch 函数之间的矩阵元。显然，对非常低的温度和雀巢费米面的情况，对图1-55标出的定义为“雀巢平移”的 $\boldsymbol{q}$ 矢量，磁化率 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 可能非常大。这因为公式(1-483)的分母对求和中的很多 $\boldsymbol{k}$ 值几乎是零，而分子几乎是1。显然，对这些 $\boldsymbol{q}$ 值，按公式(1-482)，自旋磁化率 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 可能发散，我们得到出现磁不稳定性的广义 Stoner 条件：

$$I\chi_0(\boldsymbol{q}) \geqslant 1 \tag{1-484}$$

的确，看一下图1-55就会发现，雀巢波矢几乎和 Γ 到 H 点之间的距离有相同的长度，即为倒格矢的一半。因而当沿着某一立方轴排列的铁磁平面，磁化方向交替朝上和朝下时，磁不稳定性很可能发生。这正是在本小节我们开始讨论时所说的反铁磁排列。当然，这些论述应该以真正的计算来扩展，证明不稳定性确实发生了。假如发生了不稳定性，一般的经验是，由此形成的基态的对称性和此不稳定性是一致的(但不必须如此)。有趣的是，$\boldsymbol{q}$ 的值并不精确等于1/2倒格矢，而是稍微小些。因而，在被观测的结构里，虽然相邻平面磁化强度的大小以正弦方式变化，其周期与晶格长度却不可公度；自旋密度波可以横驻波或纵驻波的形式存在，周期相应的波矢为 $\boldsymbol{q}$，并有 $\boldsymbol{q}=(2\pi/a)(0,0,0.96)$。计算这类基态的能带结构已超出了我们的能力，所以，已有的计算都略去了这种调制，只假设简单的反铁磁自旋排列。实验上，把 Cr 与微量 Mn(例如，$Cr_{0.99}Mn_{0.01}$)合金化可明显改变雀巢波矢。矢量 $\boldsymbol{q}$ 变成倒格矢的一半。所得到的磁序的确是简单的(001)反铁磁排列，非常接近 Cr 的真实基态。

Asano 和 Yamashita(1967)的工作是 Cr 的能带结构的经典文章。然而，Kübler(1980c)首次完成了基于局域密度近似的自洽计算，结果见图1-56；对非磁 Cr，其能带再次画在图1-56中，但现在是画在折合成适合于 CsCl 结构的简单立方的 BZ 里，但是为了描述反铁磁自旋排列需要二倍超晶格，它的能带结构的变动在图1-56(c)上现在显而易见，沿着 Σ 和 Λ 方向打开了一个带隙，在区域边界上，特别是在 R 和 X 点，简并能带被分开。比较图1-56(b 和 c)可以看到，在非磁情况存在一个中心在 X 点的费米面，但是在反铁磁的能带结构里，此费米面消失(或变得非常小，见在 E_F 处被标记为 X_5' 的态)。Singh 等(1988)对 Cr 的顺磁相和反铁磁相以及顺磁的 $Cr_{0.95}V_{0.05}$ 合金，测量了它们的正电子湮灭辐射的二维角关联，发现顺磁相和反铁磁相的费米面的拓扑有明显不同。他们令人信服地把这个不同归因于以上注意到的能带结构变化。此外，Johansson 等(1980)做的角分辨光电子发射测量与沿着 Σ 线的占据态的能带结构符合很好(除了在色散似乎很小的 Σ_3 附近)。

·p. 117·

计算得到的子晶格的磁化强度是每个原子 $0.59\mu_B$，与从中子衍射测量(Bacon, 1962)得到的最大值相符。但是从自旋密度波的观点来看，此值可能太大了。的确，Skriver(1981)

用类似 LMTO 的计算找到了一个较小的值，因而在区域边界上有较小的劈裂。这就使得磁化状态下有一个中心在 X 点的费米面，直径比非磁情况小。Kulikov 和 Kulatov(1982)也计算了 Cr 的能带结构和基态性质，用从 KKR 方法派生出来的线性化的计算方案，对加压情况和正常情况进行了计算。他们的结果与 Kübler(1980c)的结果符合很好。计算得到的结合能的绝对值比测量值约大13%。这里我们又看到了与在铁磁金属情况(见1.4.2.1节)同样的过束缚效应。这似乎是局域密度泛函近似的一个缺陷(也参看1.4.1.2节里关于表1-2的讨论)。作为过束缚效应的结果，在 Kübler 的计算里，得到的平衡体积约小3%，而且得到的体模量太小了，Kübler 的计算约大12%，而 Skriver 的计算约大24%。后来，本章作者之一所做的未发表的计算表明，在理论平衡体积附近，子晶格磁化有某些敏感的收敛问题，这可能与自旋密度波的出现有关。因面，采用一种自旋螺旋分布，用自洽的能带结构技术，研究这样的自旋密度波会很有意思。这种自旋螺旋分布是 Sandratskii (1986)，Sandratskii 和 Guletskii(1986)以及 Heine 等(1990)为了解决别的问题而提出来的。近来，Fawcett(1988)对 Cr 的电子和磁结构问题作了详细的综述。

·p. 118·

对观测到基态晶体结构的锰的反铁磁性，还没有很多理论研究，因为它太复杂了。但是，只要掺入足够浓度的杂质[例如碳，镍或铁(Honda 等，1976)]，高温 γ(f. c. c.)相可用迅速淬火而被保持在低温下，或者可从面心结构的 $Mn_{1-x}Fe_x$ 合金(Yamaoaka 等，1974)外推到 $x\to 0$而得到。Cade 用 LMTO 方法(Cade，1980，1981a，1981b)发表了一些文章，对其进行了研究。他首先假设，沿 z 轴的铁磁平面上，自旋交替向上和向下，组成共线的反铁磁自旋排列。相应的二倍超晶格是 CuAu 结构，这是一个晶格常数为 $a_{f.c.c.}/\sqrt{2}$ 和 $c=a_{f.c.c.}$的四角结构，其中 $a_{f.c.c.}$是 γ(f. c. c.)Mn 的晶格常数。这种被称为反铁磁序 AFI。另一种可能的磁序是，沿着(化学)立方单胞的体对角线的铁磁平面上自旋交替向上和向下，称之为 AF Ⅱ 磁序。最后 Cade(1981b)提出一个非共线的排列，自旋取向沿着四个不同的立方体对角线形成四面体序，需用四个互相嵌套的简单立方晶格来描述。我们重复了 Cade 的计算(Kübler，1983)，并得到了 b. c. c. 和 f. c. c. 二种晶体结构的总能作为体积的函数。图1-57给出了我们的结果，从图1-57(a)可以看到，b. c. c. Mn 在较大体积时是反铁磁的，但在 $S\simeq 2.67$a. u. 时失去它的磁矩，变成不稳定。然而铁磁解向下延续到理论平衡值约在 $S\simeq 2.6$a. u. 处。应该注意到，反铁磁解的坦平的(亚稳)极小意味着它有非常低的体模量。这种类型的反铁磁锰可以被外延稳定在适当的衬底上，也就是说，情况可与铁磁的 f. c. c. Fe 比较(下面将给予简单讨论)。另一方面，图1-57(b)给出 γ(f. c. c.) Mn 的情况。在理论平衡值(也是 $S\simeq 2.6$a. u.)，它是反铁磁的，并有相当小的子晶格磁矩，与 Duschanek 等(1989)的最近计算一致。图1-57里的两相中，γ 相是稳定的，因为它的总能低于 b. c. c. Mn。对反铁磁排列，AF Ⅱ 显然不如 AF Ⅰ 稳定。最近，我们用 Sticht 等(1989)文章中所描述的方法，得到了 Cade(1981b)讨论的非共线自旋排列的总能。对两个不同的体积，我们发现总能都在 AF Ⅰ 和 AF Ⅱ 之间，因而我们可以说(与 Heine 的论述一致)，Mn 有两个子晶格或共线的反铁磁序，但为了肯定，人们应该在更大的体积范围进行研究。遗憾的是，已多次提到的过束缚的误差，在锰里似乎特别糟。这点可从 Moruzzi 等(1978)的工作里看到(见图1-31)，就这里讨论的问题而言，计算得到的平衡 Wigner-Seitz 半径 $S\simeq 2.6$a. u.，明显小于实验归结出来的值 $S\simeq 2.7$a. u.，虽然应该承认实验值有某些间接性。从图1-57(b)

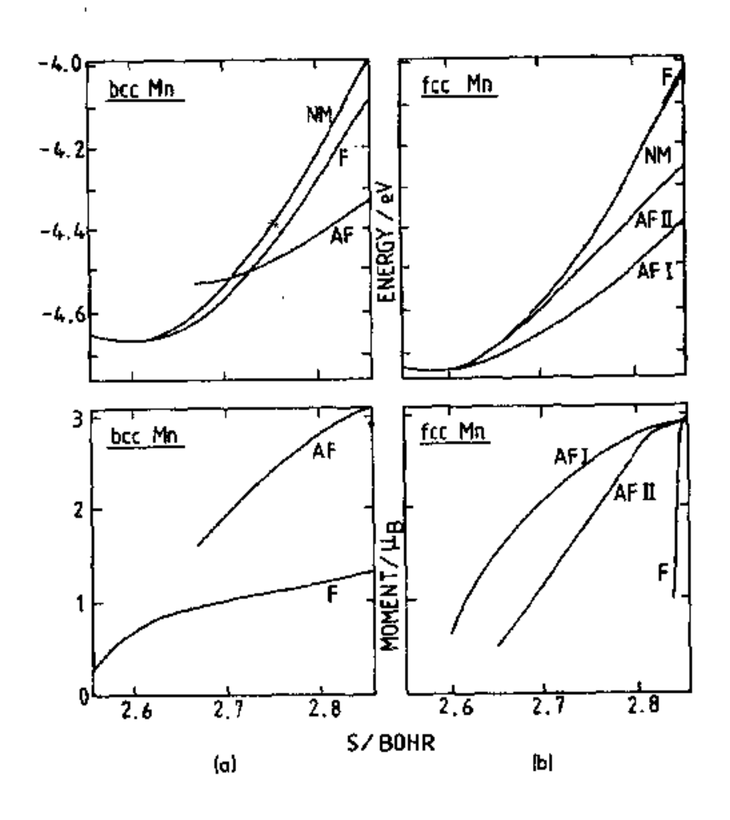


图1-57　Mn 的总能和磁矩随 Wigner-Seitz 半径的变化曲线。(a)b. c. c. 结构；(b)f. c. c. 结构

可以读出计算的子晶格磁化强度的结果约为0. 9μ_B，而实验值为2. 2μ_B。若用实验上的 Wigner-Seitz 半径 $S \simeq 2.7$a. u. 计算，得到的磁化强度倒出人意外地接近实验值。我们认为，以上事实说明了接受图1-57(a)和(b)给出的定量关系应有重要保留，然而其定性的图象，作为了解真实情况的入门是有价值的。

·p. 119·

我们用简略讨论绝对零度时 Fe 的相稳定性、与可能出现的各种磁化形式(Kübler，1983，1989)来结束此小节。上段的最后一句话，虽然可以和缓一些，但能容易地应用到现在的情况。在图1-58里，针对(a)b. c. c.，(b)f. c. c. 和(c)h. c. p. 晶体结构的铁的非磁(NM)、反铁磁(AF)和铁磁(F)相，我们比较了作为体积函数的总能；图1-58(a)到(c)也给出了相应的计算的磁矩。回顾以前的讨论(见图1-37)，若假设计算 Fe 的非磁相，则恰如周期表中同列的 Ru 和 Os，h. c. p. 结构是稳定的。因此，对观测到的 b. c. c. 结构，稳定性必是因磁性所致。的确，从图1-58可以看到，由于磁化获得能量是明显的，其原因已在1. 4. 2. 1节里说明。遗憾的是，所获得的能量不十分够：非磁或反铁磁的(这里为 AFI)γ(f. c. c.)Fe 有大约相同的总能，但对 ε(h. c. p.)Fe，每个原子的总能仍约低0. 05eV，而且在理论平衡体积时是非磁的。当体积稍微膨胀时，有一个低总能、低磁矩的反铁磁态和一个高总能、高磁矩的铁磁态。定性看来，γ(f. c. c.)Fe 也具有这个特征[见图1-58(b)]，并与 b. c. c. Mn [图1-57(a)]也类似，不过反铁磁态和铁磁态的位置对调了。

·p. 120·

h. c. p. Fe 具有低的总能应看作是局域密度泛函近似的一个(小)失败，因为在低温时，Fe 实际上是 b. c. c. 结构而且具有磁性。根据其他的计算，以前 Wang 等(1985)也有同

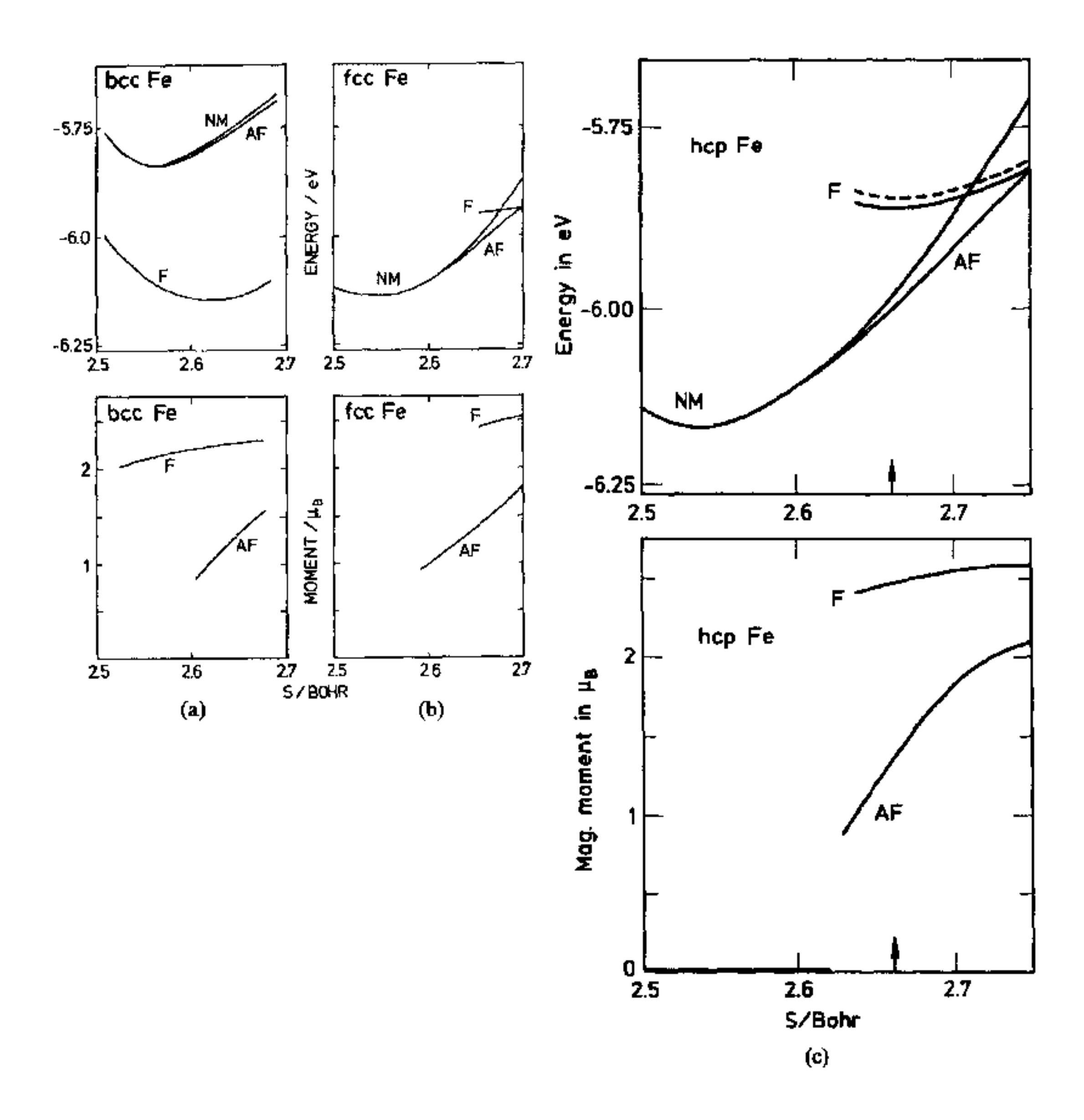


图1-58　Fe 的总能和磁矩随 Wigner-Seitz 半径的变化。(a)b. c. c. 结构；(b)f. c. c. 结构；(c)h. c. p. 结构。其中 NM，F 和 AF 分别表示非磁，铁磁和反铁磁自旋排列

样的看法，虽然如此，这类计算结果仍然受到这个领域若干工作者的密切关注。这似乎由于以下两方面：第一，Weiss(1963)在处理 α(b. c. c.)→γ(f. c. c.)相变的热力学时，猜测 f. c. c. Fe 存在两种磁态 γ_1 和 γ_2。认为 γ_1 态是磁矩约0. 5μ_B 的反铁磁序，其 Neel 温度约为80K；而 γ_2 态是具有磁矩约2. 8μ_B 的铁磁态，其 Curie 温度约为1800K。这两种磁态的能量差约为0. 05eV。Roy 和 Pettifor(1977)，根据 Stoner 理论和能带计算首先表明，确实存在两种状态，但是他们发现二者都是铁磁态。与之相反，图1-58表明 f. c. c. (和 h. c. p.) Fe 存在的两种磁态与 Weiss 提出的相同，但是两种磁态的能量差远大于 Weiss 的假设。这样，两种磁态的假设似乎是真的成立了，而且在解释 INVAR 的热力学行为时起了重要作用(Williams 等，1982；Wagner，1989；Mohn 等，1989；Moroni 和 Jarlborg，1989)。第二，由于

Prinz(1985)的开创性工作,已证明在适当匹配的衬底上,用分子束外延可生长出所需要的晶体结构和晶格常数的外延磁性层。最近的一个例子是在 Ru 衬底上生长 h. c. p. Fe (Maurer 等,1989)。似乎可以认为,低体模量的磁性状态,如在 b. c. c. Mn(图1-57),f.c.c. Fe 和 h. c. p. Fe(图1-58)里的高磁矩态,特别适合作成外延薄膜。所有这些大大激励了最近的工作,例如,Bagayoko 和 Callaway(1983),Moruzzi 等(1986),Krasko(1987,1989),Fuster 等(1988),Marcus,Moruzzi(1988)和 Podgorny(1989),他们研究了稳定性和能带结构的各种特征。值得注意的是(Bagayoko 和 Callaway,1983;Kübler,1989),随着体积的增加,f. c. c. Fe 和 h. c. p. Fe 的高磁矩态突然出现,确是由于磁性变强,也就是说所有多数自旋的 d 电子态均被占据。换句话说,当我们让体积减小时,d 带变宽,由于多数自旋 d 带的顶部变成非占据态,因而高磁矩态完全消失。

•p. 121•

1.4.2.4 尚未解决的问题

我们将讨论两个突出的尚未解决的问题,估计用本章的方法可以解决(至少部分解决)它们,但是仍缺少令人信服的答案。一个问题涉及基态性质,即磁晶各向异性。另一个问题不属于基态性质,而是涉及 Curie 温度的决定。

计算磁晶各向异性问题已有较长的历史(Brooks,1940),这里我们不想回顾,因为最近的某些文献已足够好地、详细地论述这个问题,特别是 Fritsche 等(1987),Strange 等(1989a,b)和 Daalderop 等(1990)的文章。他们都认为磁晶各向异性是由自旋-轨道(S. O.)相互作用引起的,因而需要对有效的单粒子方程作相对论的处理(1.2.5节)。由于轨道的自由度与晶格相耦合,所以 S.O. 相互作用将使总能依赖于磁化方向的选择,同时,因总能差很小(实验上给出约为10^{-6}到10^{-5}eV/atom),人们预计用"力定理"[方程(1-447)和(1-450)]就足够精确。虽然所有的工作者都声称有高的数值精度,而且的确对 Fe,Co 和 Ni 也得到正确的数量级,但是他们不能指出(或仅能部分指出)这些铁磁体的正确的易磁化轴。我们相信,一个可能的原因是在密度泛函表式里(1.3.3节)丢掉了相对论修正,或者,正如 Jansen(1988a,b)提出的,到目前为止,Breit 相互作用项还没有被包括在密度泛函理论里。

现在回到这节的第二个课题,关于有限温度下金属磁性的研究已被收集在 Capellmann(1987)所编辑的文集里。然而,用能带结构和总能计算得到的信息,对铁磁3d 金属和它们的化合物的 Curie 温度 T_c 的详细计算,仍是一个困难的问题。这个问题曾大致用过四个不同的途径试图解决。(1)Mohn 和 Wolfarth(1987)发展的半经验理论。他们通过 Landau 系数重整化包括在长波极限下的自旋涨落效应,给出了 Fe,Co 和 Ni 以及它们的含 Y 的化合物(包括 $Y_2Fe_{14}B$)的 T_c。他们发现所得到的数值依赖于使用最近的相关效应的计算(Ole's 和 Stollhoff,1986),也依赖于能带结构,得到了和实验基本符合的 T_c 值。(2)Wang 等(1982)讨论的"涨落局域能带理论"。为了简单,我们不再详细讨论。(3)有一些理论以不同方式利用了合金理论的无序技术,例如 Oguchi 等(1983a)的文章或 Gyorffy 等(1985)的奠基性论述。(4)最接近本章所用方法的是利用来自各种不同排序的磁结构(包括超晶格)的总能差。Kübler 等(1983)的文章对化合物做了一个早期但粗糙的尝试,

后来 Peng 和 Jansen(1988)对 Fe 作了计算,他们从计算的 Heisenberg 交换常数得到了相当合理的 T_c 值。然而,大成问题的是,用 Heisenberg 交换常数以及 Heisenberg 哈密顿描述有限温度下 Fe,Co,Ni 的性质是否是一个好的模型。众所周知,交换常数依赖于设定的磁序类型(其极端情况见1.4.2.3节;最近的其他报道可参见 Luchini 和 Heine,1989以及 Heine 等,1990)。尽管如此,假如二个相邻自旋之间的夹角不太大,而且用非共线自旋排列方法来计算总能差,那么得到的 Curie 温度都是合理的估计,它与从满足公式(1-481)而得到的温度明显不同。诸如 Liechtenstein 等(1987),Sandratstii 和 Guletskii(1986,1989a,b)以及 Köhler 等(1991)的工作,他们也获得了自旋波劲度常数的相当合理的估计。

·p. 122·

1.4.3 非磁性化合物和合金

金属和非金属化合物的能带结构计算的数目确实很大,所以对令人感兴趣的这一领域的深人处理超出了本章范围。因而与前节中对简单金属的处理不同,我们必须改变表述风格,向读者介绍部分选定的文献,只深人讨论某些特别感兴趣的情况。指导深浅取舍的是下面的问题:与简单金属相比,什么是新的和不同的?显然一个突出的论题是用能带论来阐明金属化合物中的化学键,特别是生成热的趋势及对它们的预言。与此相联系的是理论上确定相图这个重要题目;这领域刚开始被本节描述的方法攻克。其他的题目是关于化合物性质的趋势,其中超导、磁和别的一些性质在科学和技术应用上都是特别感兴趣的。我们将从金属化合物的化学键的简短讨论开始。有启发性的评述已由 Pettifor 写出(1987)。

1.4.3.1 生成热

20世纪70年代 Miedema 和其合作者(Boom 等,1976;Miedema,1976)发展了一种很成功的经验理论,它重复了观察到的大约500种简单金属和过渡金属合金的生成热的符号。该理论假设,这些大量的实验数据可只用两种组分性质的相互影响来描述,即描述电负性的量 φ,和组分的元胞边界处的电荷密度 n。根据 Miedema 理论,生成热 $\Delta H(\mathrm{A,B})$(化合物 AB 的总能减去组分 A 和 B 的总能)是

$$\Delta H(\mathrm{A,B}) = Q[n(\mathrm{A}) - n(\mathrm{B})]^{2/3} - P[\varphi(\mathrm{A}) - \varphi(\mathrm{B})]^2 \qquad (1\text{-}485)$$

其中 P 和 Q 是正常数。Pettifor(1978b,1979)用紧束缚近似推导了过渡金属的 ΔH 的表达式为

·p. 123·

$$\Delta H = f(\bar{Z})(\Delta Z)^2 \qquad (1\text{-}486)$$

式中 $\bar{Z}$ 和 ΔZ 分别为 d 带价电子数的平均值和差值。对位于系列中间附近的 $\bar{Z}$,因子 $f(\bar{Z})$ 为负;当 $\bar{Z}$ 移向边上时,$f(\bar{Z})$ 变为正。所得到的这种趋势与 Miedema 的公式(1-485)很好地一致,但微观说明不同。事实上根据 Pettifor,f 为负值的根源是组分的 d 带中心的失配,即相当于式(1-485)右边第二项。之所以这样是因为如果组分 d 带它们的中心不重合的话,化合物的共同的 d 带宽于其组分各自的 d 带,面且抛物状的键合倾向与在1.4.1.2

节中详细讨论过的结合能的趋势有相同的根源。但 Pettifor 也找到了使相分离的倾向的原因，即式(1-486)中 f 为正或式(1-485)右边第一项；当组分的 d 带合并，形成共同 d 带时，后者的平均值一般都代表一种组分的 d 带宽度的损失，由此引起的键能减小不会被另一组分宽度的增加所平衡。因此对相分离倾向有责任的物理量是其组分 d 带宽度之间的失配。

Pettifor(1979)的简单公式(1-486)及其物理内涵均基于紧束缚近似。通过本章讨论的这种类型的能带结构，电荷密度，态密度和生成热的自洽计算，能确定这个模型正确的程度。早期对 ScX 的尝试(Kübler，1978)，其中 X＝Mo，Ru，Rh，Pd 和 Ag，的确显示了生成热和能带结构的上述趋势，但不足以系统地揭示 Pettifor 理论的机制。然而 Williams 等人(1980b)，在假定的 CsCl(b. c. c. 配位)和 AuCuI(f. c. c. 配位)结构下，对从 Y 到 Pd 这8种4d 过渡金属的28种二元组合作了广泛的计算。他们的结果给在图1-59中，画出了 $\Delta H(\mathrm{A,B})/(\Delta Z)^2$ 对 $\bar{Z}$ 的关系并与 Miedema 的经验结果比较。因为生成热能展成 ΔZ 的幂级数：

$$\Delta H(\mathrm{A,B})=f(\bar{Z})(\Delta Z)^2+g(\bar{Z})(\Delta Z)^4+\cdots \tag{1-487}$$

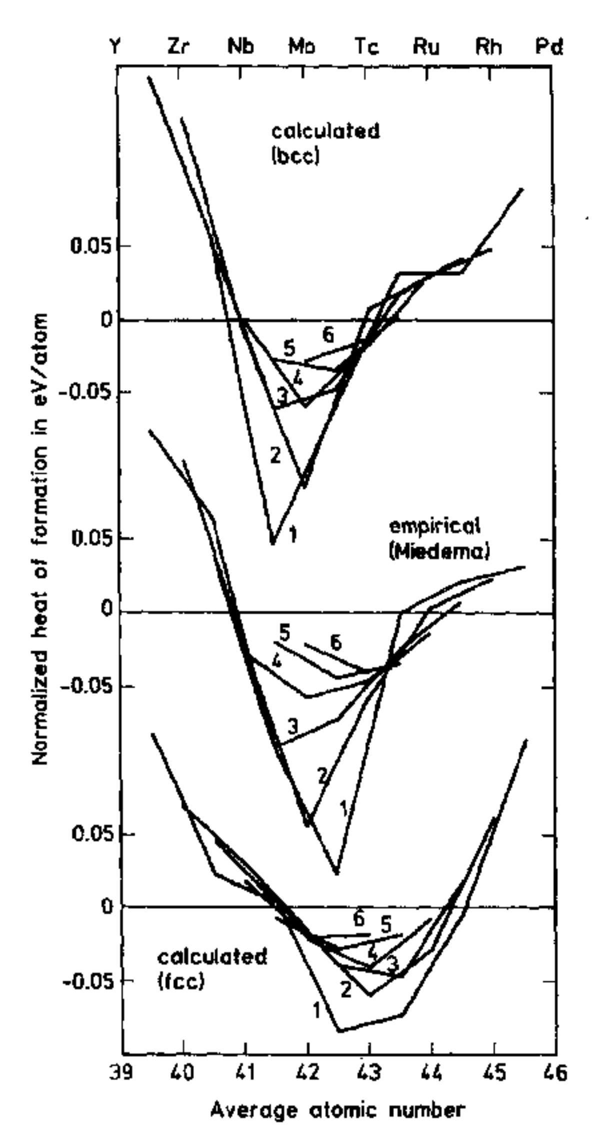


图1-59　Williams 等人(1980b)给出的归一化的生成热与平均原子序数的关系，整数表示联线上各点的 ΔZ 的共同值

图1-59表明在多大程度上完整的一组28个生成热可以用平方项和一个与 ΔZ 无关的因子 $f(\bar{Z})$ 来描述。重要的是在图1-59中曲线轮廓的相似性，特别是 $\bar{Z}$ 位于过渡系列中间时能形成化合物($\Delta H<0$)，而当 $\bar{Z}$ 朝向边界时化合物不能形成。Williams 等人(1980b)还发现，$\Delta H/(\Delta Z)^2$ 对晶体结构和 ΔZ 的依赖性，可通过单粒子能量和，追踪到总能对 d 带态密度中与几何有关的变化的依赖关系。这是 ΔH 随原子序数迅速变化的原因(类似于在1.4.1.2节中讨论过的控制简单金属相稳定性的因素)。它因而控制式(1-487)中级数的收敛性，于是也控制了图1-59中曲线对 ΔZ 的依赖性。相应于小 ΔZ 的化合物，反映了单粒子能量和的快速变化；而对于大 ΔZ 的那些化合物，对 d 电子数大体上呈抛物线的依赖关系。

·p. 124·

我们下面回到对过渡金属和非过

渡金属间键合起作用的一些因素上来。这首先是由 Gelatt 等(1983)研究的，与 Ern 和 Switendich(1965)以及 Necket 等(1976)以前对碳化物，氮化物和氧化物的研究不同，他们的工作利用了自洽总能。他们用化合物及其组分的类 s,p,d 态密度来分析由计算得到的化学趋势，发现当非过渡金属原子的 s 和 p 能级位于过渡金属 d 能级之上，或在其附近，或在其下面时，电子结构和键合就有相当不同的类型。这种能级的交叉在图1-60中说明，该图取自 Gelatt 等(1983)的工作，它还显示了典型的 PdLi，PdB 和 PdF 的电子结构。详细的讨论可参阅 Gelatt 等人的文章，而简短的评述可参见 Williams 等(1983a)的文章，这里只叙述主要的事实，指出理解电子结构和化合物生成热有两个重要内容：第一是由于 p 元素的插入引起过渡金属晶格的膨胀，第二是过渡金属价电子 d 壳层与轻元素的价电子 sp壳层之间的相互作用，以及态的共价杂化可以达到的程度。显然可以认为后者在 PdB 情况下最为显著，因为能级有交叉。于是它成为金属共价键合的典型例子。在另一方面，化合物 PdF 是离子键合的典型情况，因为 F 的低的 p 态是完全填满的。对于晶格膨胀面减少的 Pd 的 d 带宽度在 PdLi 和 PdF 情况下最明显，于是在那里 d 带键合产生的损失很可观。对于晶格膨胀引起的能量损失，以及来自于键合的能量增益，Gelatt 等

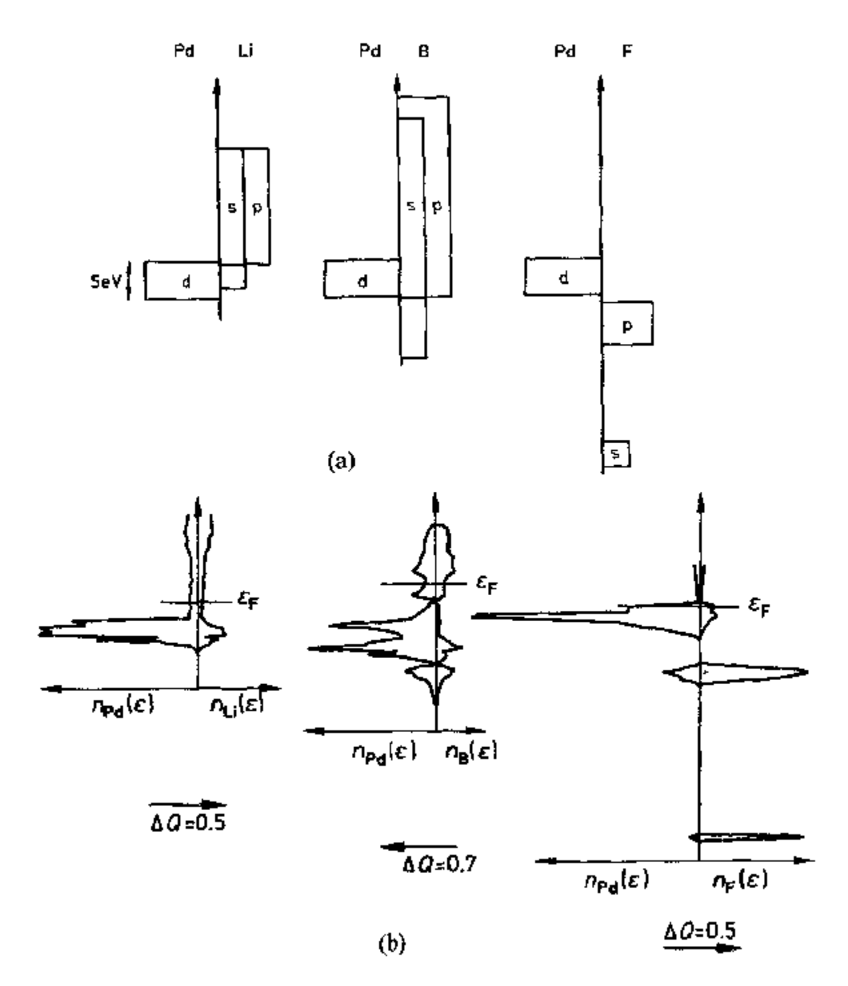


图1-60　化合物的电子结构。(a)组分的能带范围；
(b)计算的化合物的态密度[见 Gelatt 等的文章(1983)]

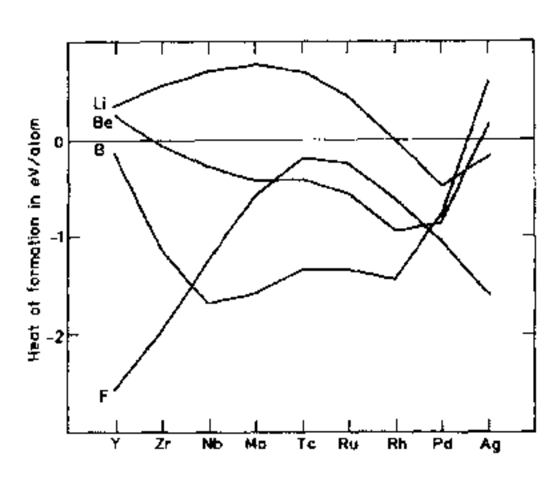


图1-61　生成热随价电子数的变化，相应的元素在图中已标出，见 Gelatt 等的文章(1983)

(1983)就一系列4d 元素与 Li,B,F 的化合物作了清楚的计算，结果综合于图1-61，再次与 Miedema 的理论定性一致[由类似于(1-485)式的公式描述，但在右边多一附加项]；然而正如前面那样，物理机制是不同的。

·p. 125·

König 等(1984)对碱金属-金化合物的计算是令人感兴趣的，它是 Gellatt 等(1983)的计算向碱金属的自然的推广，给出了电子结构及生成热的趋势。此外 Mohn 和 Pettifor(1988)对3d 周期的过渡金属的单硼化合物 TMB(TM＝Sc,Ti,…Cu)，在5种不同结构下作了电子结构计算，给出了最可能的结晶变型，从而证实了实验的趋势。在 FeB 和 CrB 结构中的键合机制不仅有过渡金属与硼的相互作用，而且存在沿原子链的强硼-硼键，这个键决定了它们的稳定性。Ni 和 Al 的键合能及电子结构是由 Hackenbracht 和 Kübler(1980)确定的，而 Xu 等人研究了在 Ni_3Al 中用 V 替代 Al 的情况。Verbeek 等(1983)考虑了 Rh 与 Al 的化合物以及 Ga 和 In 的化合物，而 TiAl 和 VAl 合金是由 Chubb 等人(1988)研究的，后一计算对 $L1_0$ Ti-Al 合金中引入小浓度的 V 后脆性减小的理解推进了一步，尽管这一步还不大。

过渡金属氢化物，特别是电子结构与生成热的联系，以及它们与各种填隙位置类型的依从关系是由 Williams 等(1979)，Methfessel 和 Kübler(1982)，Chan 和 Louie(1983)，Gupta(1984)，Ho 等(1984b)，Tao 等(1980)以及最近 Min 和 Ho(1989)通过自洽计算来研究的。

·p. 126·

Ti,V,Nb 和 Mo 的碳化物，氮化物的键合和总能研究最近已由 Blaba 等(1985)，Blaha 和 Schwarz(1987)，Chen 等(1988)以及 Price 和 Cooper(1989)完成；而 Y 的碳化物，氮化物由 Zhukov 等(1988)完成。此外，对不包含过渡金属的金属间化合物的能带结构和化学键，令人感兴趣的计算和启发性的讨论可在 Schmidt(1985)，Hafner 和 Weber(1986)以及 Guo 等(1989)的工作中找到。最后，耐熔化合物的能带结构和结合已由 Zhukov 等评述(1989)。

1.4.3.2　关于合金相图

前面只对元胞中包含少量原子的周期晶体，描述了扩展系统的键合，若要描述更普遍的系统，就必须面对在非周期性的固体中序的缺损问题，例如在固溶体(化学无序)或在非晶态固体(结构无序)中，系统地求解密度泛函方程就很困难。在这种情况下可采用相干势近似(CPA)和处理无规合金的有关方法(Ehrenreich 和 Schwartz，1976；Gautier 等，1975；Sigli 等，1986；Hawkins 等，1987；Turchi 等，1987，1988；Beiber 和 Gautier，1986，1987；

Johnson 等，1986；Weinberger，1990；Johnson 等，1990），或对有序合金作超元胞能带计算。CPA 及有关方法是非常令人感兴趣的题目，但不幸的是它们超越了本章的范围。然而，我们将简单讨论超元胞方法，特别是 Sanchez 和 deFontaine(1981)的集团展开方法。Connolly 和 Williams(1983)表明，这种展开不仅使密度泛函理论和本节中的技术可以用来描述化学无序而体，而且可以引入温度(通过统计力学方法)，从而描述相图。准确地讲是同构相图，因为仅限于保持晶态固溶体基本晶格框架不变的那些变换和相变(deFontaine，1979)。

现在从理论的基础着手，我们考虑在固定对称性的晶格上由原子 A 和 B 组成的二元合金，并将元胞的总能取偏聚极限为零点表达为(在 $T=0$时的溶解热)：

$$\Delta E(\Omega) = \sum_{n} v_n(\Omega)\xi_n \tag{1-488}$$

式中 $v_n(\Omega)$是多体相互作用势，ξ_n 是在 n 阶集团上定义的多格点相关函数，Ω 是体积，求和对在固定网格上的所有集团进行。相关函数可以写为

•p. 127•

$$\xi_n = \frac{1}{N_n}\sum_{\{p_i\}} \sigma_{p_1}\sigma_{p_2}\cdots\sigma_{p_n} \tag{1-489}$$

其中 σ_{p_i}是一个类 Ising 自旋的变量，极据格点 p_i 是被 A 原子或是被 B 原子占据而取值+1或−1。求和对晶格中给定类型的所有 n 阶集团进行。N_n 是这种集团的总数。只有收敛快，即只须考虑低阶集团，展开式(1-488)才有用，如果忽略所有 $n\geqslant3$的项的话，表达式(1-488)形式上相应于磁场中的 Ising 模型。但经验表明，通常直到 $n=4$阶的集团都是需要的。借助于对选定的一组有序结构(下面将给出一个例子)作电子结构计算，式(1-488)被首先用来描导相互作用势 $v_n(\Omega)$。第二步假设势 $v_n(\Omega)$对 $T=0$的无序态是可转移的，而且即使 $T>0$也不变化(或几乎不变)。对有限温度行为，则可利用统计力学方法来估算熵和 ξ_n 的热平均$\langle\xi_n\rangle$；例如用集团变分法(CVM)(新近的论文可见 Sanchez 等人，1984和 Mohri 等，1985)，或 Monte Carlo 模拟(Binder 等，1981；Styer 等，1986)的一些例子。

仿照 Connolly 和 Williams(1983，1984)，以面心立方晶格上的化学无序为例，如果假定完全由最近邻构成的集团才是重要的，那么式(1-488)可在四阶集团处截断。因此有5种相互作用势 $v_n(\Omega)$，$n=0,1,2,3,4$需要由密度泛函计算确定，为此可选金属 A 是 f.c.c. 有序结构，金属 B 是 f.c.c. 结构，化合物 A_3B 和 AB_3为 $L1_2$结构(Cu_3Au 型)，以及 AB 化合物为 $L1_0$结构(CuAuI 型)。然后集团相关函数 ξ_n，$n=0,1,2,3,4$可以容易地从式(1-489)得到。特别是对所有结构 $\xi_0=1$(这是与结构无关的项)；ξ_1为

$$\xi_1 = \frac{1}{4}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4) \tag{1-490}$$

它是最近邻四面体顶点上的 $\sigma_i(i=1,\cdots,4)$ 的点相关函数。ξ_2等于所有乘积 $\sigma_i\sigma_j(i\neq j)$的和的1/6，相应于最近邻对，$\xi_3$为最近邻三角形，而 ξ_4相应于最近邻四面体，即

$$\xi_4 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4 \tag{1-491}$$

用 Connolly 和 Williams(1983)给出的 ξ_n 值，可将有序化合物的总能曲线求逆得到：

$$v_n(\Omega) = \sum_{m=0}^{4}(\xi^{-1})_{nm}\Delta E_m(\Omega) \tag{1-492}$$

式中指标 m 表示结构类型(A,A_3B,AB,AB_3和 B),而 $\Delta E_m(\Omega)$是由密度泛函理论确定的作为体积 Ω 函数的生成热。

如果利用适合于无规合金 $A_{1-x}B_x$ 的相关函数:

$$\xi_{n,D} = (1 - 2x)^n \tag{1-493}$$

再利用由式(1-492)得到的 $v_n(\Omega)$值,那末无序 AB 合金在 $T=0$时的生成热可由式(1-488)得到,为

$$\Delta E_D(\Omega) = \sum_{n=0}^{4}(1 - 2x)^n v_n(\Omega) \tag{1-494}$$

·p. 128·

其中 x 是 $A_{1-x}B_x$ 中 B 原子的相对浓度。

Connolly 和 Williams(1983,1984)也是首先将该式应用于真实系统的,他们用 LDA 和 ASW 方法计算了由 Y 到 Pd 的4d 过渡金属组成的28种二元化合物的生成热。他们得到了相互作用势,并发现它们随集团复杂性增加而迅速减小,从而表明最初假定的这种集团展开是收敛的。Terakura 等(1987)应用这公式来研究 Cu-Ag,Cu-Au 和 Ag-Au 系统合金相的稳定性,给出了从 $v_0(\Omega)$到 $v_n(\Omega)$势,提供了收敛性的清晰的图像。这些计算还表明一些定性的性质是能正确预言的,例如 Cu-Au 是有序化合物,Cu-Ag 有一个宽的互溶度隙,以及 Ag-Au 在熔点下是完全可溶的。在 Terakura 等(1987)的文章之前,这些独特的性质大部分未能给予解释。

再就 Connolly 和 Williams(1983,1984)的计算而言,我们首先要提到他们发现三角形势 v_3和四面体势 v_4对诸如 PdAg 和 CuAg 系统是非常小的,在这些系统中取向键是相对不重要的。而在诸如 YPd 系统中,v_3和 v_4比较大,这些系统中 d 电子的平均数表明 d 壳层是近乎半填满的,而且定向成键。其次,但更为重要的是,Connolly 和 Williams 成功地计算了28种4d 过渡金属合金系统的相图的主要特点。这些计算是近似的,因为除了上面描述的公式外,Connolly 和 Williams 还用了完全无序态的熵:

$$S_D = -k_B[(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln x] \tag{1-495}$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常量,不过计算与测量的相图普遍符合得很好。

对 Cu-Au,Cu-Ag 和 Ag-Au 系统相图的深入研究是由 Wei 等(1987)进行的。他们讨论了为复现实验相图细节必须作的假设,并试图用各组分的有序相的组分的电子性质和原子尺度结构来了解它们。Terakura 等(1989)也作了这样的尝试。Takizawa 等(1989)以令人鼓舞的成功研究了9种合金系统,它们可由 Cu,Ag 和 Au 为一方,以 Ni,Pd 和 Pt 为另一方组成。对 $Cu_{1-x}Au$ 和 $GaAs_xSb_{1-x}$合金同构相图的外延效应是由 Wood 和 Zunger(1989)研究的。最后 Sluiter 等(1990)将上面描述的集团展开公式推广,使之含 b.c.c. 系统,并利用 CVM 方法,计算和讨论了 Al-Ai 系统的完整相图。似乎可以肯定,在本小节讨论的这种计算,在能带理论对有关合金相稳定性和复杂相图方面的未来应用中,会变得越越重要。

1.4.3.3 挑战性的模型

Bednorz 和 Müller(1986)在 $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$化合物中,及以后由 Wu 等(1987)在

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$中发现高温超导性，导致了对这些化合物及有关材料的大量的能带结构计算。显然，提出的挑战过去是，现在仍然是揭示这些化合物的显著而特殊性质的原因。

·p. 129·

幸好除最新进展之外，Pickett(1989)已经评述了对其电子结构的所有了解，所以我们在这里和下面将不再讨论这个令人感兴趣的论题。但有一点似乎应该补充，在1.3节中讨论的对密度泛函理论的局域近似，加上1.2节中的任何计算方法，显然还不能满意地描述这些氧化物的电子结构，特别是它们相图中的绝缘体和磁性部分。所以这方面仍需有所进展。

三元超导体在20世纪80年代初曾是最活跃的研究领域，研究主要是对两类材料进行：常称作 Chevrel 相的 $PbMo_6S_6$型的三元钼硫化物，以及 $ErRh_4B_4$型的铑硼化物(Fischer 和 Maple，1982)。特别感兴趣的是磁矩和超导性的相互影响。对三元硫化钼的能带结构计算，Nobl 等人(1982)作过评论，特别考察了能带结构与这些化合物如高的超导转变温度等重要物理性质之间的关系。另一方面，Freeman 和 Jarlborg(1982)考察了硫化钼和硼化铑的能带结构与磁性的关系，Jarlborg 和 Freeman(1982)则研究了 Chevrel 化合物中电子结构，自旋极化和高临界场。

下面用稍多一点的篇幅，简短讨论二元超导体这一广阔的领域，特别是 A15化合物(β 钨)和 C15化合物(Laves 相)。

A15化合物包括了一些超导材料，它们的超导转变温度低于本小节开始时提及的高温氧化物超导体，具有次高的 T_c 值，最重要的例子是 Nb_3Sn，它在技术上也很重要。许多这类化合物显示不寻常的或异常的电子诱导性质的低温行为，如弹性常数，Knight 位移，电阻和磁化率。此外 A15家族的两个高 T_c 成员，V_3Si(T_c=17K)和 Nb_3Sn(T_c=18K)，当温度降低到略高于 T_c 的 T_M 时，发生立方到四面体结构的马氏体相变。能带结构的计算早在1965年就已完成，对文献的详细的讨论，读者可见 Klein 等人(1978)所作的内容广泛的评述，其中还包括了第一个自洽计算的结果。这些计算是用局域密度泛函近似(LDA)和 APW 方法(消除了间隙势的 Muffin-fin 限制)完成的，计算包括 V_3X 和 Nb_3X 化合物，其中 X=Al，Ga，Si，Ge 和 Sn。发现它们有非常平坦的带，这些带由 E_F 附近或在 E_F 处的二重简并 d 态 Γ_{12}发展面来，并在作为能量函数的态密度中引起尖锐的峰值。

·p. 130·

A15丰富的低温性质导致各种理论模型来解释它们的物理性质，对此不会感到惊奇；Weger 和 Goldberg(1973)给了广泛的评论。重要的是 Klein 等(1978)的计算，以及下面要引证的更新的计算。据此对这些模型作出了批评性评估，并导致这样的结论，即任何一个模型的基本假设都不能由从头计算证实。面这些没有任何可调参数的从头计算是与实验数据一致的。类似地，如 LMTO 计算与正电子湮灭辐射的角关联测量都给出 V_3Si 费米面一致的图像(Jarlborg 等，1983b)。此外在 Nb_3Sn 的四面体低温相中，de Hass-Van Alphen频率由 ASW 计算给以很好的解释(Wolfrat 等，1985)。于是我们相信，以无参数的电子能带结构计算为基础的计算，的确有预言的能力，而且相信诸如 Klein 等(1979)，Radousky 等(1982)及 Jarlborg 等(1983)对电声子耦合参数的确定是有值得重视的价值。

上面提及的立方到四面体的马氏体相变，当然不只在一些 A15中发现，例如还发生在 CsCl (B2)结构的简单的化合物中。所以有时人们认为在含 In 的 LaAg 合金中的相变(Ihrig 等，1973)是由于“能带的 Jahn-Teller 效应”。在这种情况下，在 k 空间一个点上的子带简并的消除(这里是 Γ_{12}能级，它与 A15化合物相似，位于费米能附近)被认为是一种驱动机制。但测量和 Niksch 等(1987)的能带结构计算表明这很可能不是真的，Niksch 指出是畸变势耦合消除了等价费米袋的简并性，于是导致了 Γ_3弹性常数的软化。VRu 中的情况可能是类似的(Asada 等，1985)，而且在 NiTi 中的前马氏体现象也很可能是费米面的作用(Zhao 等，1989)。

Laves(C15)金属间化合物还包括了令人感兴趣的超导体和不寻常的磁性材料。铁磁体 $ZrFe_2$和超导体 ZrV_2的电子结构是由 Klein 等(1983)利用自洽 APW 方法计算得到的，deGroot 等(1980)和 Jarlborg 等(1981)则给出了不寻常的铁磁体 $ZrZn_2$的计算，而 Van der Heide(1984)成功地将 de Groot 的计算与测量的 $ZrZn_2$光学性质作了比较。最后，铁磁体 $ZrZn_2$和超导体 ZrV_2之间电子结构的差别在 Huang 等人(1988)所作的高精度计算中受到特别的关注。

我们在结束本小节时指出，一些材料中自旋涨落对压制超导转变温度可能起了作用，对此的了解是相当有意义的。一个例子是早在1.4.1.1节中就指出的 Pd，想到的另一个例子是顺磁增强的 $TiBe_2$，它也是 C15结构。这一堆问题在 Rietschel 和 Winter(1979)以及 Rietschel(1980)等的理论文章及 Pictet 等(1987)完成的计算中受到认真的注意。

1.4.4 磁性化合物和金属间化合物

就像在1.4.3节一样，对这一类重要材料的能带结构性质的评述，不幸只能是简单的，因而也是不完备的。尽管我们基本上排除了含有稀土和锕系元素的材料，过渡金属化合物和合金的数量仍然很大。它们的磁性无一不是“巡游”电子所致。“巡游”一词的含义1.4.2节开始处作了解释。当然，这一表述经常受到质疑，有些争议的问题在概念上有重要意义，必须加以讨论。

·p. 131·

我们从磁化数据的详细论述开始，后面会让读者去参阅其他感兴趣的题目的有关著述。饱和磁化是基态性质，因而可以用1.2和1.3节所述的自旋极化能带计算方法处理。数据可最方便地用 Slater-Pauling 曲线表示(Bozorth，1951)，该曲线画出了铁磁体的饱和磁化强度和电子-原子比率的关系。但是 Williams 等(1983c，1984)和 Malozemoff 等(1983，1984a，b)给出另一种表示这些数据的办法，得到一条更“普遍”的曲线，揭示出更多的物理意义。因此我们将基本上用他们的概念，并将其称为 Slater-Pauling-Friedel 曲线。

1.4.4.1 Slater-Pauling-Friedel 曲线

Williams 等(1983c，1984)和 Malozemoff 等(1983，1984a，b)的方法(让我暂时称这组作者为 WM)是基于能带计算，并结合 Friedel's(1958)对 Slater-Pauling 曲线的解释，和 Terakura 与 Kanamori(1971)及 Terakura(1977a，b)对 Friedel 图像的推广。分析非常简单：如前所述[式(1-468)]，磁化强度 m(以 μ_B 为单位)是多数自旋电子 $n_\uparrow$ 的净剩值：

$$m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$$

而电荷中性要求[式(1-470)]相应的求和应等于价电子数 Z_v

$$Z_v = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$$

分析简单的原因在于，要么 $n_{\uparrow}$ 或 $n_{\downarrow}$，经常可以通过一般性考虑而准确估计。在这些情况中，可用中性条件[式(1-470)]从磁化强度的表达式中消去难以估算的 $n_{\uparrow}$ 或 $n_{\downarrow}$，当 $n_{\uparrow}$ 容易估算时有

$$m = 2n_{\uparrow} - Z_v \tag{1-496}$$

或当 $n_{\downarrow}$ 容易估算时有

$$m = Z_v - 2n_{\downarrow} \tag{1-497}$$

必须说明，对化合物或合金，所有的量 m，$n_{\uparrow}$，$n_{\downarrow}$ 和 Z_v 都是原子平均值。因此，如果合金是 $A_{1-x}B_x$，那么

$$m = m_A(1 - x) + m_B x \tag{1-498}$$

其中 m_A，m_B 分别是原子 A 和原子 B 的磁矩。Z_v 亦如此。当然，中性条件是针对整个元胞而不是分别对组元。

WM 证明，对于极大量的合金，多数自旋电子数 $n_{\uparrow}$ 容易估计，并且几乎是常数，因此式(1-496)描述了具有45°以下倾角的 Slater-Pauling 曲线的右侧，而对那些少数情况，左侧具有45°以上倾角的曲线，由式(1-497)描述，这里假定 $n_{\downarrow}$ 几乎是常数。$n_{\uparrow}$ 在前者中的近常数性或 $n_{\downarrow}$ 在后者中的近常数性在 WM 看来，是能带结构的普遍结果。尤其是，从1.4.2.2节给出的结果可以清楚看到，Ni 和 Co 的上自旋 d 带完全位于费米能级以下，因而对 $n_{\uparrow}$ 正好贡献5个电子，Ni 和 Co 因此被称作“强”磁体。WM 用 $n_{d\uparrow}$ 的整数贡献定义了磁价 Z_m：

·p.132·

$$Z_m = 2n_{d\uparrow} - Z_v \tag{1-499}$$

因为周期表中 Fe 右边的元素具有填满的上自旋 d 带，所以 Co，Ni，Cu，Zn，…，Br 的磁价就是1，0，−1，−2，…，−7。对靠后的过渡金属，sp 带对 $n_{\uparrow}$ 贡献了约0.3个电子，通过式(1-496)分别给 Co 和 Ni 大约1.6μ_B 和0.6μ_B，即

$$m = Z_m + 0.6 \tag{1-500}$$

同样的描述(Williams 等，1983c)给出 Fe 的磁价为2，Fe 的磁化强度为2.2μ_B，即小于2.6μ_B 的事实揭示出 Fe 的磁化的非充分性：费米能级穿过了上自旋 d 带，见图1-54。在图1-62的右侧，我们用直线画出磁价 Z_m 加0.6，但向右时 Z_m 减小。

这种画法和 WM 引入的习惯相背，但却给出了传统的 Slater-Pauling 曲线的样子。Fe，Co，Ni 和 Cu 的任一组合的能带结构都是非常复杂的，这是由于不同的 d 带之间的杂化以及 d 带和 sp 带的杂化所引起。然而这些合金的磁化非常靠近图1-62中的直线，这是因为 sp 电子被锁在一个 sp 杂化谷[或 Fano 型共振，Terakura(1977a，b)]，保持接近0.3的数值。更有趣的是 Fe，Co 和 Ni 与靠前的过渡元素的合金，它们当然有 d 电子，但是磁性的 Fe，Co，Ni 的原子被它们所替代的结果是，上自旋 d 电子的数目 $n_{d\uparrow}$ 不是被连续地减小，而是正好减去5。Friedel(1958)的这个重要发现，通常给予靠前的过渡金属 $-Z_v$ 的磁价，由于以上原因，sp 电子的数目仍保持接近0.3。以 CoCr 合金为例，这些合金的磁化强度在传统

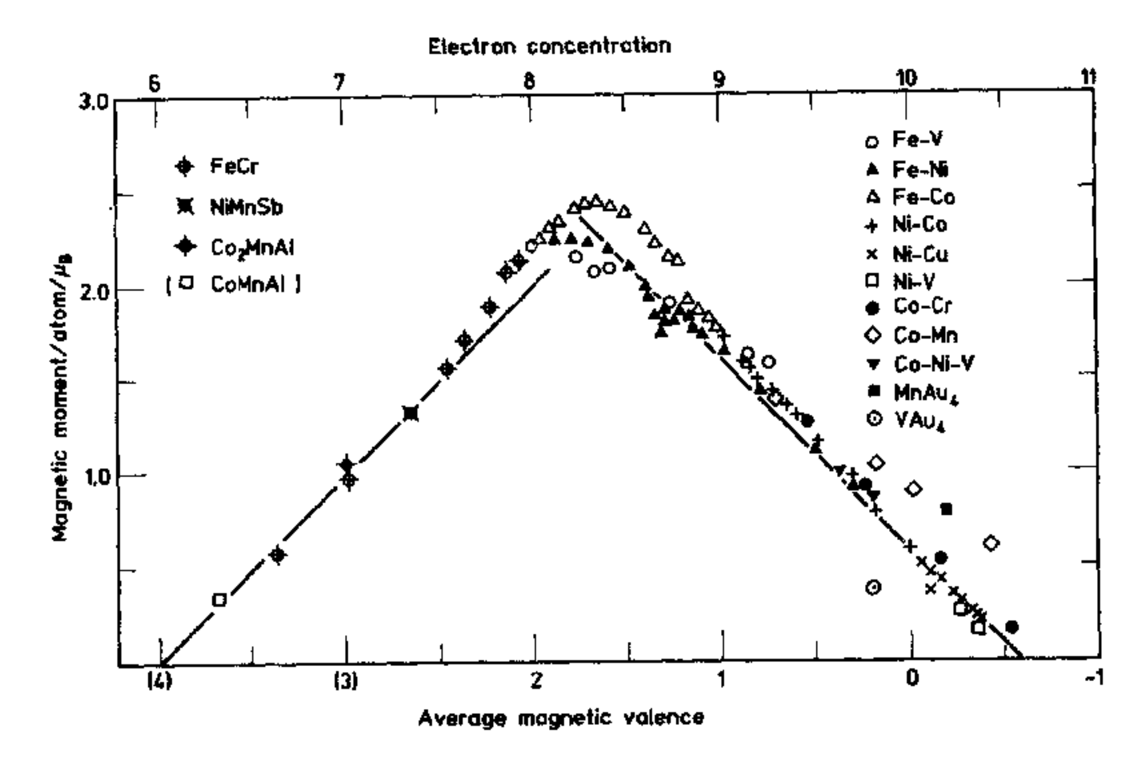


图1-62 Slater-Pauling-Friedel 曲线。右侧的直线画出对磁价的关系，即式(1-500)；左侧的直线则画出对电子浓度的关系，即式(1-497)

的 Slater-Pauling 曲线上，和通常的行为有显著的偏离，而在图1-62中，Cr 的磁价 $Z_m=-6$ 和 Co 的磁价 $Z_m=1$，使所有值都靠近右侧的直线。至于 VAu_4和 $MnAu_4$，当 Mn 和 V 的磁价赋值为3和5时，图1-62出现了一些奇异的情况(Kübler，1984a，b)。Williams 等(1983c)和 Malozemoff 等(1984a，b)给出了体现这种分析方法的用处的另外一些例子，包括涉及非过渡金属固溶体和非晶态合金的情形。

•p. 133•

在继续着墨于有关磁性化合物的若干特殊能带结构的文献之前，我们先来看图1-62的左侧，直线由式(1-497)得到，其中 $n_\downarrow=3$。图中列举的事例并不完备，但所有列出的都是 b.c.c. 结构的化合物或合金，并基本满足式(1-497)。$CrFe_3$的能带结构计算(Kübler，1984a)表明，$n_\downarrow=3$是因为费米能级被钉在对 b.c.c. 体系比较典型的下自旋态密度的深谷(见图1-29及其解释，也见图1-54)。具有 $L2_1$结构的 Heusler 合金也有这种现象(Ishida 等，1982；Kübler 等，1983)，但尤为显著的是具有 $C1_b$ 结构(像 NiMnSb)的 Heusler 合金，有金属性质的多数自旋电子和绝缘性质的少数自旋电子(即在费米面100%极化)。这种不寻常的能带结构首先由 de Groot 等人(1983a)在被称为"半金属铁磁体"的 NiMnSb 和 PtMnSb 中发现。化合物 PtMnSb 因其极高的磁光 Kerr 效应(de Groot 等1983b；Wijngaard 等，1989)而引起人们很大的兴趣。有不少实验来证实这种异常的能带结构，如 Bona 等(1985)，Hanssen 和 Mijnarends(1986)，以及 Kisker 等(1987)，其正确性几乎不容置疑。其他具有相同能带结构的 $C1_b$ Heusler 合金，Kübler(1984a)、de Groot 和 Buschow(1986)也有描述。

现在重新回到图1-62中 Slater-Pauling-Friedel 曲线的右侧，先看高磁化强度的合金，Schwarz 等(1984)，Joynt、Heine(1984)和 Victora 等(1984)成功地解释了 FeCo 合金，尤其是 Fe_3Co，FeCo 和 $FeCo_3$的磁矩分配，Ebert(1989)还计算过可能决定磁光 Kerr 效应大小的电导率张量。在1.4.2.3节末尾曾提到，能带结构以及它和 INVAR 合金($Fe_{1-x}Ni_x$)异常性质之模型的联系，是下列文献研究的主题：Williams 等(1982)、Mohn 等(1989)、Moroni 和 Jarlborg(1989)。Wagner(1989)曾企图基于能带结构计算，找到一个关于 INVAR 的热学及磁机械性质的一般性理论公式。其他有趣的计算还有：Kübler(1980a)，Schadle 和 Weinberger(1986)计算的 $TiFe_{1-x}Co_x$；Hamada 等(1984)计算的 FeV 系统；Hasegawa (1985)计算的 $MnPt_3$，$FePt_3$和 Fe_3Pt；Kuhnen 和 da Silva(1987)的 $FePd_3$。值得一提的是 Hasegawa 的 APW 计算和 Kuhnen 与 da Silva 的 LMTO 计算符合非常好。和高性能永磁体 $Nd_2Fe_{14}B$ 有关的计算有 Gu 和 Ching(1987)，Jaswal(1990)以及最近的 Nordström 等(1991)。Coehoorn(1989)对 YFe 体系进行了非常系统的计算，后来他(1990)又研究了 $YFe_{12-x}M_x$(M＝Ti，V，Cr，Mn，Mo 和 W)。Friksson 等(1990b)最近研究了在 YFe_2，FeAl，Fe_3Al，$ThFe_5$和 Fe_2P 的磁矩形成中，轨道贡献的作用。

·p. 134·

在1.4.3.3节曾指出，Laves(C15和 C14)相已引起很多的注意。这里请读者注意有关磁 Laves 相(尤其涉及 Fe 和 Co)的能带结构的工作，例如：Klein 等(1983)计算的 $ZrFe_2$和 $ZrCo_2$；Schwarz 和 Mohn(1984)计算的 YCo_2；Yamada 等(1984)的 YM_2(M＝Mn，Fe，Co 和 Ni)；Ishida 等(1985)的 $ZrMn_2$，$TiFe_2$和 $NbFe_2$；Ishida 和 Asano(1985)做的 $ScFe_2$；Asano 和 Ishida(1989)计算的$(Sc_{1-x}Ti_x)Fe_2$和$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$。

我们简要叙述有关磁性过渡金属和非过渡金属的化合物的文献，以结束本小节。首先来看 Ni_3Al 的事例，实验上已有很多的研究，它的能带结构和磁化强度首先由 Hackenbracht 和 Kübler(1980)用自洽的 LDA 计算得到，后来 Buiting 等人(1983)又强调了费米面性质。Sigfussen 等(1984)利用 de Haas-van Alphen 效应确定非磁的 Ni_3Al 的费米面，并且发现，如果能通过适当的修正包含进自旋轨道耦合及交换劈裂，计算和实验符合相当好；Van der Heide 等(1985)把这些计算同椭偏光谱做了比较。MnSb 的电子性质和磁性质由 Coehoorn 等(1985)进行了详尽的研究。先是 Williams 等(1982)，后来又有 Garba 和 Jacobs(1986)研究了 Fe_3Si 系统。化合物 Fe_4N 和 Mn_4N 有 Matar 等的研究(1988)；Dijkstra 等(1989a)发现另一种半金属铁磁体 $KCrSe_2$，CrO_2似乎也属此类(Schwarz，1986；另见 Kämper 等，1987)。Mohn(1988)处理了过渡金属的半硼化物，Dijkstra 等(1989b)则研究了铁磁的铬的碲化物。最后，还有 Stenholm 等(1989)计算了$(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ 的磁性。

1.4.4.2 反铁磁体

所有的证据都表明，本章讨论的这种巡游电子理论对金属的反铁磁化合物也描述得极好。我们先给出一些例子，然后略微涉足一个有争议的领域，即过渡金属氧化物，传统上它们被当成 Mott-Hubbard 绝缘体，对于它们能带论完全失效(Mott，1974；Brandow，1977)。

·p. 135·

对 Heusler 合金系列，前一段时间有人证明(Kübler 等，1983)，在 LDA 框架下从自洽能带结构计算得到的总能正确预言并解释了哪些合金是铁磁排列，哪些是反铁磁排列的。这里一定要注意，这些 Heusler 合金(如 Cu_2MnSn，Pd_2MnIn)被看成是“理想的局域磁矩”系统。计算揭示出为什么巡游电子理论可以描述这种局域磁矩系统。原因在于，Mn 的上自旋 d 态是全满的，并且带宽说明它们和 Cu 或 Pd 的 d 电子一样非局域。然而 Mn 的下自旋态几乎是空的，换句话说，Mn 原子的上自旋 d 电子和 Cu 或 Pd 原子的 d 电子一道形成通常的 d 带，而下自旋 d 电子则几乎完全从 Mn 原子的位置被逐开。局域排斥的结果形成了同样局域化的磁化区域，因此局域的磁矩由巡游电子组成(Williams 等，1982；Kübler 等，1983)。

近些时候，Sébilleau 等(1989)考虑了反铁磁的 $NaCrS_2$，而 Dijkstra 等(1989b,c)则通过一系列计算彻底研究了铬的化合物如 CrTe，Cr_3Te_4，Cr_2Te_3，CrS，CrSe，Cr_3Se_4和 CrSb。他们还正确预言了磁有序类型，只有一种例外情况，它实际上可能具有比计算中所作的假定更复杂的反铁磁结构。这种复杂性可能来自倾斜，螺旋或更一般地，来自显然是由 Kouvel 和 Kasper(1963)首先提出的一种非共线自旋排列。实际上，Kübler 等(1989a,b)和 Sticht 等(1989)已对若干金属的非共线反铁磁体的能带结构和总能进行了自洽计算。理论研究的金属包括 γ-FeMn，$RhMn_3$，$PtMn_3$，Mn_3GaN 和 Mn_3Sn。这里又是 Mn，通过类似于 Heusler 合金中的局域排斥态，它主导了局域性质。对 γ-FeMn，总能在非共线四角结构达到最小；对 $RbMn_3$，$PtMn_3$和 Mn_3GaN，则为三角自旋排列(Kübler 等，1988a,b)；对 Mn_3Sn，则有众多的其他三角结构(Sticht 等，1989)。

现在开始讨论有争议的情况，先来看磁铁矿 Fe_3O_4的电子结构和磁结构计算。它是 Curie 温度为860K 的尖晶石型亚铁磁体。在 O^{2-}离子的面心立方晶格里，Fe 离子位于两套在晶体学中不同的位置，四面体的配位(A)和八面体的配位(B)。在位置 A，铁平均价是3+，在 B 是2.5+。室温下有高的导电率，相变发生在约125K，低于此温度，化合物变成绝缘体。从局域电子的观点来看，Fe_3O_4的高电导来源于 B 位置的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}之间的电子跳跃。低温相变被认为是这些 Fe 离子的有序-无序相变。但从巡游电子的观点来看，高电导是 B 位置 Fe 离子 d 带部分填充的结果。向绝缘体的转变，可认为是由电子关联或电声子相互作用引起的能带劈裂所导致(Mott，1967)。

·p.136·

Yanase 和 Siratori(1984)首次用自洽的 APW 方法计算了 Fe_3O_4的能带结构。之后，de Groot 和 Buschow(1986)用自洽的 ASW 计算得到几乎完全相同的结果，支持 Fe_3O_4高温相的巡游电子图像。能带结构是半金属型的，因而对 Fe_3O_4的磁化强度给出一个整数，与实验一致。Siratori 等(1986)的光电子发射研究，总体看来认定了计算所得能带结构的可靠性。但低温相仍未找到确切的解释，这还是一个未解决的问题，也是对能带论的一个严峻的挑战。

过渡金属氧化物 MnO，FeO，CoO，NiO 具有特殊的概念上的重要性，因为它们的绝缘性质和铁磁有序的微观起源以往和现在都是固体物理中的基本问题。以前，有一系列的文章(Anderson，1963；Mott，1974；Brandow，1977)声称这个问题已解决，但新的测量(Sawatzky 和 Allen，1984；McKay 和 Henrich，1984；Hüfner 等，1984；Hüfner，1984、1985；

Riesterer 等,1986)和计算(Oguchi 等,1983b;Terakura 等,1984a,b)又使它疑窦重开。这个基本问题可陈述如下:过渡金属元素 Mn,Fe,Co,Ni 拥有7到10个价电子,因此,在离子化合物比如一氧化物中,费米面必定落进高密度的 d 态,人们会认为这将使之成为金属。但为什么一氧化物是绝缘体呢?有两类不同的回答。一类是局域的或 Mott-Hubbard 的绝缘体图像(Mott,1974;Brandow,1977),和著名的超交换(Anderson,1963)机制相联系。另一类是巡游或能带图像(Slater,1974;Wilson,1970),可以很好地解释诸如晶格常数(见图1-47)、结合能(Anderson 等,1979;Yamashita 和 Asano,1983)、反铁磁性(甚至磁化强度变化的晶向)、以及至少在0K 的 MnO 和 NiO 的绝缘行为(Terakura 等,1984a,b)等基态性质。但是,基态的能带结构不易解释光发射和光吸收这类激发态性质。这种困难的本质也许和铁磁性金属遇到的问题(特别如1.4.2.2节结尾处所描述的)相类似,只是对一氧化物问题更严重。电子的关联效应并不算小,事实上它们可以借助式(1-388)右边第三项($\triangle n=1$)近似给出的"Hubbard U"来估算。Kübler 和 Williams(1986)利用超元胞的计算估计 NiO 的 U 约为4eV,但用对 d 态屏蔽的不同处理方式,Norman 和 Freeman(1986)得到一个更大些的数值(≈7.9eV)。

CoO 和 MnO,NiO 不同,用标准的局域密度近似处理反铁磁有序,不会导致费米能附近的带隙出现。并且,从角分辨光电子发射谱,可得到 Co 3d 电子的巡游特性的证据(Brooks 等,1989)。因此,深感有益的是 Norman(1990)成功地证明了 Terakura 等(1984b)的假定,即通过轨道极化修正,t_{2g} 带占据数的不平衡可导致带隙。由于 Eriksson 等人(1989,1990a,b)建立了一套形式的修正方式,使这种计算变得可行,不过在密度泛函理论框架下仍缺乏坚实基础。

·p.137·

1.5 结　　论

本章的篇幅和所列文献的数量清楚地说明,在过去的15年里,基于密度泛函理论和交换关联的局域密度近似的从头计算方法积聚了给人印象很深的计算记录。我们主要集中于块体金属的讨论,但希望提醒读者注意同样(甚至更大)数量的材料,这些材料既和金属有关也和半导体有关,既考虑分子、团簇、表面、薄膜和杂质等的电子和结构性质,也包括热学和动力学性质。对于这些体系的很多性质,一般都能系统地得到10%或更好的数值精度,随着计算程序和硬件的不断发展和提高,正如 Soler 和 Williams(1990)所指出的,这些从头计算技术可能不久将成为材料设计,甚至是药物设计的重要工具。"设计"一词尚没有真起到重要的作用,所以本章并未特别提及。要强调的是从头计算方法在提高理论认识,支持或排除物理模型,给实验家提供在数据分析中有巨大帮助的工具等方面的重要性。为了扩展这些方法的适用范围到解决设计问题的程度,计算必须是有实际价值的,因而通常不但要求得到总能,也应该得到施加于原子上的力。这将产生一种方法,使得允许电子和原子的自由度可同时计算和弛豫,让原子及时移到它们的平衡位置。在半导体物理领域,沿上述方向的开创性工作有 Car 和 Parinello(1985)的量子力学的分子动力学计算,和 Ballone 等(1988)的复杂结构的优化。金属的第一原理分子动力学的最初尝试是 Fernando

等(1989a,b)和 Woodward 等(1989)的工作。Soler 和 Williams(1990)用 APW 方法对力的漂亮研究工作以及其他的结果,对 Cu 的声子频率给出了令人难忘的数据。毫无疑问,在这个领域,90年代将会涌现出更多的成就。

1.6 致　　谢

作者之一(J. K.)在此向瑞士(洛桑)的"Romand 材料的数值和物理研究所"表示感谢,本章的重要部分是在那里停留的两个月中完成的。尤其应该感谢 M. Peter 教授,T. Jarlborg 博士,E. Moroni 先生和 A. Baldereschi 教授,也衷心感谢 A. Hanna-Daoud 夫人和 B. Knell 夫人给予的良好的技术性协助。我们从德国科研协会(Sonderforschungs bereich 252,Darmstadt/Frankfurt/Maint)获得支持。

1.7 参考文献

Allen, P. B. (1987), *Phys. Rev. B36*, 2920.
Andersen, O. K. (1973), *Solid State Commun. 13*, 133–136.
Andersen, O. K. (1975), *Phys. Rev. B12*, 3060.
Andersen, O. K. (1984), in: *The Electronic Structure of Complex Systems:* Phariseau, P., Temmerman, W. M. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 11–66.
Andersen, O. K., Jepsen, O. (1977), *Physica 91B*, 317.
Andersen, O. K., Skriver, H. L., Nohl, H., Johansson, B. (1979), *Pure Appl. Chem. 52*, 93.
Andersen, O. K., Jepsen, O., Glötzel, D. (1985), in: *Highlights of Condensed Matter Theory, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course LXXXIX:* Bassani, F., Fumi, F., Tosi, M. P. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 59–176.
Anderson, P. W. (1963), in: *Solid State Physics, Vol. 14:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 99–214.
Anderson, J. R., Papaconstantopoulos, D. A., Boyer, L. L., Schirber, J. E. (1979), *Phys. Rev. B20*, 3172.
Antoncik, E. (1959), *J. Phys. Chem. Solids 10*, 314.
Asada, T., Hoshino, T., Kataoka, M. (1985), *J. Phys. F15*, 1497.
Asano, S., Ishida, S. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 8501.
Asano, S., Yamashita, J. (1967), *J. Phys. Soc. Japan 23*, 714.
Asano, S., Yamashita, J. (1973), *Prog. Theor. Phys. 49*, 373.
Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976), *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt-Saunders.
Ashkenazi, J. (1982), *Phys. Rev. B26*, 1512.
Austin, B. J., Heine, V., Sham, L. J. (1962), *Phys. Rev. 127*, 276.
Averill, F. W. (1972), *Phys. Rev. B6*, 3637.
Bachelet, G. B., Hamann, D. R., Schlüter, M. (1982), *Phys. Rev. B26*, 4199–4228.
Bacon, G. E. (1962), *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press; p. 274.
Badralexe, E., Freeman, A. J. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1378.
Badralexe, E., Freeman, A. J. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1981–1983.
Bagayoko, D., Callaway, J. (1983), *Phys. Rev. B28*, 5419.
Bagno, P., Jepsen, O., Gunnarsson, O. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1997.
Ballone, P., Andreoni, W., Car, R., Parinello, M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 271.
Barth, von U. (1984a), in: *The Electronic Structure of Complex Systems:* Phariseau, P., Temmerman, W. M. (Eds.). New York: Plenum Press; pp. 67–140.
Barth, von U. (1984b), in: *Many-Body Phenomena at Surfaces:* Langreth, D., Suhl, H. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 3–50.
Barth, von U., Hedin, L. (1972), *J. Phys. C5*, 1629–1642.
Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986), *Z. Phys. B64*, 189.
Bieber, A., Gautier, F. (1986), *Acta Metall. 34*, 2291.
Bieber, A., Gautier, F. (1987), *Acta Metall. 35*, 1839.
Binder, K., Lebowitz, J. L., Phani, M. K., Kalos, M. H. (1981), *Acta Metall. 29*, 1655.
Blaha, P., Redinger, J., Schwarz, K. (1985), *Phys. Rev. B31*, 2316.
Blaha, P., Schwarz, K. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1420.
Bloch, F. (1929), *Z. Phys. 52*, 555.
Bona, G. L., Meier, F., Taborelli, M., Bucher, E., Schmidt, P. H. (1985), *Solid State Commun. 56*, 391.
Boom, R., de Boer, F. R., Miedema, A. R. (1976), *J. Less. Com. Met. 46*, 271.
Born, M., Oppenheimer, R. (1927), *Ann. Phys. (Leipzig) 84*, 457.
Bouckaert, L. P., Smoluchowski, R., Wigner, E. P. (1936), *Phys. Rev. 50*, 58.
Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. New York: van Nostrand, p. 441.
Bradley, C. J., Cracknell, A. P. (1972), *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Oxford: Clarendon Press.
Brandow, B. H. (1977), *Adv. Phys. 26*, 651.
Brewer, L. (1967), in: *Phase Stability in Metals and Alloys:* Rudman, P. S., Stringer, J., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, p. 39.
Brookes, N. B., Law, D. S.-L., Warburton, D. R., Wincott, P. L., Thornton, G. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 4267.
Brooks, H. (1940), *Phys. Rev. 58*, 909.
Brooks, M. S., Johansson, B. (1983), *J. Phys. F13*, L197.
Buiting, J. J. M., Kübler, J., Mueller, F. M. (1983), *J. Phys. F13*, L179.
Burdick, G. A. (1963), *Phys. Rev. 129*, 138–150.
Burgers, W. G. (1934), *Physica 1*, 561.
Cade, N. A. (1980), *J. Phys. F10*, L187.
Cade, N. A. (1981a), *J. Phys. F11*, 2399.
Cade, N. A. (1981b), *Institute of Physics Conference Series No. 55, Ch. 5*. Rhodes, P. (Ed.). Bristol, London: The Institute of Physics.
Callaway, J. (1964), *Energy Band Theory*. New York: Academic Press.
Callaway, J. (1974), *Quantum Theory of the Solid State. Parts A and B.* New York: Academic Press.
Callaway, J. (1981), *Institute of Physics Conference Series, No. 55*. Rhodes, P. (Ed.). Bristol, London: The Institute of Physics.
Callaway, J., March, N. H. (1984), in: *Solid State Physics, Vol. 38:* Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H. (Eds.). Orlando: Academic Press; pp. 136–223.
Callaway, J., Wang, C. S. (1977), *Phys. Rev. B16*, 2095.
Campagna, M., Wertheim, G. K., Baer, Y. (1979), in: *Photoemission in Solids II:* Ley, L., Cardona, M.

(Eds.). Berlin: Springer, pp. 217–260.
Capellmann, H. (Ed.) (1987), *Metallic Magnetism.* Berlin: Springer.
Car, R., Parinello, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55,* 2471.
Cardona, M., Ley, L. (1979), in: *Photoemission in Solids I:* Cardona, M., Ley, L. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 1–104.
Carlsson, A. E., Gelatt, C. D. Jr., Ehrenreich, H. (1980), *Phil. Mag. A41,* 241.
Ceperley, D. M., Alder, B. J. (1980), *Phys. Rev. Lett. 45,* 566.
Chelikowsky, J. R., Chan, C. T., Louie, S. G. (1986), *Phys. Rev. B34,* 6656.
Chan, C. T., Louie, S. G. (1983), *Phys. Rev. B27,* 3325.
Chen, Y., Fu, C.-L., Ho, K.-M., Harmon, B. N. (1985), *Phys. Rev. B31,* 6775.
Chen, J., Boyer, L. L., Krakauer, H., Mehl, M. J. (1988a), *Phys. Rev. B37,* 3295.
Chen, Y., Ho, K.-M., Harmon, B. N. (1988b), *Phys. Rev. B37,* 283.
Chen, H., Brener, N. E., Callaway, J. (1989), *Phys. Rev. B40,* 1443.
Chodorow, M. I. (1939a), *Ph.D. Thesis* (MIT), unpublished.
Chodorow, M. I. (1939b), *Phys. Rev. 55,* 675.
Chou, M. Y., Lam, P. K., Cohen, M. L. (1983), *Phys. Rev. B28,* 4179.
Christensen, N. E. (1984), *Solid State Commun. 49,* 701.
Christensen, N. E., Heine, V. (1985), *Phys. Rev. B32,* 6145.
Chubb, S. R., Papaconstantopoulos, D. A., Klein, B. M. (1988), *Phys. Rev. B38,* 12120.
Coehoorn, R. (1989), *Phys. Rev. B39,* 13072.
Coehoorn, R. (1990), *Phys. Rev. B41,* 11790.
Coehoorn, R., Haas, C., de Groot, R. A. (1985), *Phys. Rev. B31,* 1980.
Cohen, M. L., Heine, V. (1970), in: *Solid State Physics, Vol. 24:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 37–248.
Coleman, R. V., Lowrey, W. H., Polo, J. A. jr. (1981), *Phys. Rev. B23,* 2491.
Coleridge, P. T., Molenaar, J., Lodder, A. (1982), *J. Phys. C15,* 6943.
Conklin, J. B., Averill, F. W., Hattox, T. M. (1972), *J. Phys.* (Paris) *Suppl. C3, 33,* 213.
Conklin, J. B., Averill, F. W., Hattox, T. M. (1973), *J. Phys. Chem. Sol. 34,* 1627.
Connolly, J. W. D., Williams, A. R. (1983), *Phys. Rev. B27,* 5169.
Connolly, J. W. D., Williams, A. R. (1984), in: *The Electronic Structure of Complex Systems:* Phariseau, P., Temmerman, W. M. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 581–592.
Cortona, P., Doniach, S., Sommers, C. (1985), *Phys. Rev. A31,* 2842.
Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., Schuurmans, M. F. H. (1990), *Phys. Rev. B41,* 11919.
Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., Schuurmans, M. F. H., Jansen, H. J. F. (1989), *J. Phys.* (Paris) *Suppl. C8, 12,* 93.
Dacarogna, M., Ashkenazi, J., Peter, M. (1982), *Phys. Rev. B26,* 1527.
Danos, M., Maximon, L. C. (1965), *J. Math. Phys. 6,* 766–778.
Davenport, J. W. (1984), *Phys. Rev. B29,* 2896.
Davenport, J. W., Watson, R. E., Weinert, M. (1985), *Phys. Rev. B32,* 4883.
de Fontaine, D. (1979), in: *Solid State Physics, Vol. 34:* Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 73–274.
de Groot, R. A., Koelling, D. D., Mueller, F. M. (1980), *J. Phys. F10,* L235.
de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., Buschow, K. H. J. (1983a), *Phys. Rev. Lett. 50,* 2024.
de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., Buschow, K. H. J. (1983b), *J. Appl. Phys. 55,* 2151.
de Groot, R. A., Buschow, K. H. J. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57,* 1377.
Diener, G., Gräfenstein, J. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1,* 8445.
Dietz, E., Gerhardt, U., Maetz, C. J. (1978), *Phys. Rev. Lett. 40,* 892.
Dijkstra, J., van Bruggen, C. F., Haas, C., de Groot, R. A. (1989a), *Phys. Rev. B40,* 7973.
Dijkstra, J., van Bruggen, C. F., Haas, C., de Groot, R. A. (1989b), *J. Phys.: Cond. Matt. 1,* 9163.
Dijkstra, J., Weitering, H. H., van Bruggen, C. F., Haas. C., de Groot, R. A. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1,* 9141.
Doniach, S., Sommers, C. (1982), in: *Proceedings of the International Conference on Valence Fluctuations of Solids:* Falicov, L. M., Hauke, W., Maple, M. B. (Eds.). Amsterdam: North Holland.
Duschanek, H., Mohn, P., Schwarz, K. (1989), *Physica B161,* 139.
Eastman, D. E., Himpsel, F. J., Knapp, J. A. (1980a), *Phys. Rev. Lett. 44,* 95.
Eastman, D. E., Himpsel, F. J., Knapp, J. A. (1980b), *Phys. Rev. Lett. 45,* 498.
Eastman, D. E., Janak, J. F., Williams, A. R., Coleman, R. V., Wendin, G. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 7423.
Ebert, H. (1988), *Phys. Rev. B38,* 9390.
Ebert, H. (1989), *Physica B161,* 175.
Ehrenreich, H., Schwartz, L. M. (1976), in: *Solid State Physics, Vol. 31:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 149–286.
Eriksson, O., Johansson, B., Brooks, M. S. S. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1,* 4005.
Eriksson, O., Johansson, B., Brooks, M. S. S. (1990a), *J. Phys.: Cond. Matt. 2,* 1529.
Eriksson, O., Nordström, L., Pohl, A., Severin, L., Boring, A. M., Johansson, B. (1990b), *Fhys. Rev. B41,* 11807.
Ern, V., Switendick, A. C. (1965), *Phys. Rev. 137,* A1927.
Eschrig, H. (1989), *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems.* Berlin: Springer.

Eschrig, H., Seifert, G., Ziesche, P. (1985), *Solid State Commun. 56*, 777.
Esposito, E., Carlsson, A. E., Ling, D. D., Ehrenreich, H., Gelatt, C. D. jr. (1980), *Phil. Mag. A 41*, 251.
Ewald, P. P. (1921), *Ann. Phys. 64*, 253.
Fawcett, E. (1988), *Rev. Mod. Phys. 60*, 209.
Feder, R., Rosicky, F., Ackermann, B. (1983), *Z. Phys. B52*, 31.
Fermi, E. (1928), *Z. Phys. 48*, 73.
Fernando, G. W., Davenport, J. W., Watson, R. E., Weinert, M. (1989a), *Phys. Rev. B40*, 2757–2766.
Fernando, G. W., Qian, G.-X., Weinert, M., Davenport, J. W. (1989b), *Phys. Rev. B40*, 7985.
Fernando, G. W., Watson, R. E., Weinert, M., Wang, Y. J., Davenport, J. W. (1990), *Phys. Rev. B41*, 11813.
Fischer, Ø., Maple, M. B. (1982), in: *Superconductivity in Ternary Compounds I:* Fischer, Ø., Maple, M. B. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 1–24.
Freeman, A. J., Jarlborg, T. (1982), in: *Superconductivity in Ternary Compounds II:* Fischer, Ø., Maple, M. B. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 167–200.
Friedel, J. (1958), *Nuovo Cimento 10*, Suppl. 2, 287.
Friedel, J. (1968), in: *The Physics of Metals:* Ziman, J. M. (Ed.). Cambridge: University Press, pp. 340–408.
Fritsche, L., Noffke, J., Eckardt, H. (1987), *J. Phys. F17*, 943.
Fry, J. L., Brener, N. E., Laurent, D. G., Callaway, J. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 2101.
Fu, C.-L., Ho, K.-M., Harmon, B. N., Liu, S. H. (1983), *Phys. Rev. B28*, 2957.
Fulde, P., Keller, J., Zwicknagl, G. (1988), in: *Solid State Physics, Vol. 41:* Ehrenreich, H., Turnbull, D. (Eds.). San Diego: Academic Press, pp. 1–150.
Fuster, G., Brener, N. E., Callaway, J., Fry, J. L., Zhao, Y. Z., Papaconstantopoulos, D. A. (1988), *Phys. Rev. B38*, 423.
Garba, E. J. D., Jacobs, R. L. (1986), *J. Phys. F16*, 1485.
Gautier, F., Ducastelle, F., Giner, J. (1975), *Phil. Mag. 31*, 1373.
Gelatt, C. D. jr., Ehrenreich, H., Watson, R. E. (1977), *Phys. Rev. B15*, 1613.
Gelatt, C. D. jr., Williams, A. R., Moruzzi, V. L. (1983), *Phys. Rev. B27*, 2005.
Girifalco, L. A. (1976), *Acta Metall. 24*, 759.
Gonis, A. (1986), *Phys. Rev. B33*, 5914–5916.
Gooding, R. J., Ye, Y. Y., Chan, C. T., Ho, K.-M., Harmon, B. N. (1991), *Phys. Rev. B43*, 13626.
Grewe, N., Steglich, F. (1990), in: *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 14:* Gschneidner, K. A. jr. (Ed). Amsterdam: North Holland.
Gschneidner, K. A. (1964), in: *Solid State Physics, Vol. 16:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 275–426.
Gu, Z.-Q., Ching, W. Y. (1987), *Phys. Rev. B36*, 8530.
Gunnarsson, P. (1976), *J. Phys. F6*, 587.
Gunnarsson, O., Jones, R. O. (1985), *Phys. Rev. B31*, 7588.
Gunnarsson, O., Lundquist, B. I. (1976), *Phys. Rev. B13*, 4274.
Guo, X.-Q., Podloucky, R., Freeman, A. J. (1989), *Phys. Rev. B40*, 2793.
Gupta, M. (1984), *J. Less Common Met. 101*, 35.
Gyorffy, B. L., Pindor, A. J., Staunton, J. B., Stocks, G. M., Winter, H. (1985), *J. Phys. F15*, 1337.
Hackenbracht, D., Kübler, J. (1980), *J. Phys. F10*, 427.
Hafner, J., Weber, W. (1986), *Phys. Rev. B33*, 747.
Ham, F. S., Segall, B. (1961), *Phys. Rev. 124*, 1786–1796.
Hamada, N. (1981), *J. Phys. Soc. Japan 50*, 77.
Hamada, N., Terakura, K., Yanase, A. (1984), *J. Phys. F14*, 2371.
Hamann, D. R. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 662.
Hamann, D. R. (1989), *Phys. Rev. B40*, 2980–2987.
Hanssen, K. E. H. M., Mijnarends, P. E. (1986), *Phys. Rev. B34*, 5009.
Harrison, W. A. (1966), *Pseudopotentials in the Theory of Metals.* New York: Benjamin.
Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids.* San Francisco: Freeman.
Hasegawa, A. (1985), *J. Phys. Soc. Japan 54*, 1477.
Hathaway, K. B., Jansen, H. J. F., Freeman, A. J. (1985), *Phys. Rev. B31*, 7603.
Hawkins, R. J., Robbins, M. O., Sanchez, J. M. (1987), *Phys. Rev. B33*, 4782.
Hedin, L., Lundquist, B. I. (1971), *J. Phys. C4*, 2064.
Heide van der, P. A. M., Baelde, W., de Groot, R. A., de Vroomen, A. R., Mattocks, P. G. (1984), *J. Phys. F14*, 1745.
Heide van der, P. A. M., Buiting, J. J. M., ten Dam, L. M., Schreurs, L. W. M., de Groot, R. A., de Vroomen, A. R. (1985), *J. Phys. F15*, 1195.
Heine, V. (1967), *Phys. Rev. 153*, 673.
Heine, V. (1970), in: *Solid State Physics, Vol. 24:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 1–36.
Heine, V. (1980), in: *Solid State Physics, Vol. 35:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 1–123.
Heine, V., Abarenko, I. (1964), *Phil. Mag. 9*, 451.
Heine, V., Liechtenstein, A. I., Mryasov, O. N. (1990), *Europhys. Lett. 12*, 545.
Heine, V., Samson, J. H. (1983), *J. Phys. F13*, 2155.
Heine, V., Weaire, D. (1970), in: *Solid State Physics, Vol. 24:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 249–463.
Herring, C. (1940), *Phys. Rev. 57*, 1169.
Hickman, B. S. (1969), *J. Mater. Sci. 4*, 554.
Himpsel, F. J., Eastman, D. E. (1980), *Phys. Rev. B21*, 3207.
Himpsel, F. F., Knapp, J. A., Eastman, D. E. (1979), *Phys. Rev. B19*, 2919.
Ho, K.-M., Harmon, B. N. (1990), *Mat. Science and Eng. A127*, 155.
Ho, K.-M., Fu, C.-L., Harmon, B. N. (1983), *Phys. Rev. B28*, 6687.
Ho, K.-M., Fu, C.-L., Harmon, B. N., Weber, W., Hamann, D. R. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 673.
Ho, K.-M., Fu, C.-L., Harmon, B. N. (1984a), *Phys.*

Rev. B29, 1575.
Ho, K.-M., Tao, H.-J., Zhu, X.-Y. (1984b), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1586.
Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), *Phys. Rev. 136*, B864.
Honda, N., Tanji, Y., Nakagawa, Y. (1976), *J. Phys. Soc. Japan 41*, 1931.
Huang, M., Jansen, H. J. F., Freeman, A. J. (1988), *Phys. Rev. B37*, 3489.
Hüfner, S. (1979), in: *Photoemission in Solids II:* Ley, L., Cardona, M. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 173–216.
Hüfner, S. (1984), *Z. Phys. B58*, 1.
Hüfner, S. (1985), *Z. Phys. B61*, 135.
Hüfner, S., Osterwalder, J., Riesterer, T., Hulliger, F. (1984), *Solid State Commun. 52*, 793.
Ihrig, H., Vigren, D. T., Kübler, J., Methfessel, S. (1973), *Phys. Rev. B8*, 4525.
Ishida, S., Akazawa, S., Kubo, Y., Ishida, J. (1982), *J. Phys. F12*, 1111.
Ishida, S., Asano, S. (1985), *J. Phys. Soc. Japan 54*, 4688.
Ishida, S., Asano, S., Ishida, J. (1985), *J. Phys. Soc. Japan 54*, 3925.
Jan, J.-P., Skriver, H. L. (1981), *J. Phys. F11*, 805.
Janak, J. F. (1974), *Phys. Rev. B9*, 3985.
Janak, J. F. (1977), *Phys. Rev. B16*, 255.
Janak, J. F. (1978), *Phys. Rev. B18*, 7165–7168.
Janak, J. F., Moruzzi, V. L., Williams, A. R. (1975), *Phys. Rev. B12*, 1257.
Jani, A. R., Brener, N. E., Callaway, J. (1988), *Phys. Rev. B38*, 9425.
Jani, A. R., Tripathi, G. S., Brener, N. E., Callaway, J. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1593.
Jansen, H. L. F. (1988a), *J. Appl. Phys. 64*, 5604.
Jansen, H. L. F. (1988b), *Phys. Rev. B38*, 8022.
Jansen, H. L. F., Freeman, A. J. (1984), *Phys. Rev. B30*, 561.
Jarlborg, T., Freeman, A. J. (1982), *J. Magn. Magn. Mat. 27*, 135.
Jarlborg, T., Peter, M. (1984), *J. Magn. Magn. Mat.* 42, 89.
Jarlborg, T., Freeman, A. J., Koelling, D. D. (1981), *J. Magn. Magn. Mat. 23*, 291.
Jarlborg, T., Junod, A., Peter, M. (1983a), *Phys. Rev. B27*, 1558.
Jarlborg, T., Manuel, A. A., Peter, M. (1983b), *Phys. Rev. B27*, 4210.
Jaswal, S. S. (1990), *Phys. Rev. B41*, 9697.
Jepsen, O., Andersen, O. K., Mackintosh, A. R. (1975), *Phys. Rev. B12*, 3084.
Johansson, B., Skriver, H. L., Martensson, H. L., Andersen, O. K., Glötzel, D. (1980a), *Physica B102*, 12.
Johansson, L. I., Petersson, L.-G., Bergren, K.-F., Allen, J. W. (1980b), *Phys. Rev. B22*, 3294.
Johansson, B., Skriver, H. L., Andersen, O. K. (1982), in: *Physics of Solids under High Pressure:* Schilling, J. S., Shelton, R. N. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 245.
Johnson, D. D., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Gyorffy, B. L., Stocks, G. M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2088.
Johnson, D. D., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Gyorffy, B. L., Stocks, G. M. (1990), *Phys. Rev. B41*, 9701.
Johnson, W. B., Anderson, J. R., Papaonstantopoulos, D. A. (1984), *Phys. Rev. B29*, 5337.
Jones, W., March, N. H. (1973), *Theoretical Solid State Physics*. London: Wiley, pp. 417ff.
Joynt, R., Heine, V. (1984), *J. Magn. Magn. Mat. 45*, 74.
Kamm, G. N., Anderson, J. R. (1970), *Phys. Rev. B2*, 2944.
Kämper, K. P., Schmidt, W., Güntherodt, G., Gambino, R. J., Ruf, R. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2788.
Kane, E. O. (1971), *Phys. Rev. B4*, 1917–1925.
Kerker, G. P. (1980), *J. Phys. C13*, L189–L194.
Kisker, E. (1983), *J. Phys. Chem. 87*, 3597.
Kisker, E., Carbone, C., Flipse, C. F., Wassermann, E. F. (1987), *J. Magn. Magn. Mat. 70*, 21.
Kittel, C. (1986), *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley.
Klein, B. M., Boyer, L. L., Papaconstantopoulos, D. A., Mattheiss, L. F. (1978), *Phys. Rev. B18*, 6411.
Klein, B. M., Boyer, L. L., Papaconstantopoulos, D. A. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 530.
Klein, B. M., Pickett, W. E., Papaconstantopoulos, D. A., Boyer, L. L. (1983), *Phys. Rev. B27*, 6721.
Koelling, D. D., Harmon, B. N. (1977), *J. Phys. C10*, 3107.
Koelling, D. D. (1981), *Rep. Prog. Phys. 44*, 139–212.
Köhler, H., Sticht, J., Kübler, J. (1991), *Physica B172*, 79.
König, C., Christensen, N. E., Kollar, J. (1984), *Phys. Rev. B29*, 6481.
Kohn, W., Rostoker, N. (1954), *Phys. Rev. 94*, A1111.
Kohn, W., Sham, L. J. (1965), *Phys. Rev. 140*, A1133.
Kohn, W., Vashishta, P. (1983), in: *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas:* Lundquist, S., March, N. H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 79–147.
Korringa, J. (1947), *Physica 13*, 392.
Koster, G. F. (1957), in: *Solid State Physics, Vol. 5:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 173–256.
Kouvel, J. S., Kasper, J. S. (1963), *J. Phys. Chem. Sol. 24*, 529.
Kovalev, O. V. (1965), *Irreducible Representations of Space Groups*. New York: Gordon and Breach.
Krakauer, H., Posternak, M., Freeman, A. J. (1979), *Phys. Rev. B19*, 1706–1719.
Krasko, G. L. (1987), *Phys. Rev. B36*, 8565.
Krasko, G. L. (1989), *Solid State Commun. 70*, 1099.
Kübler, J. (1978), *J. Phys. F8*, 2301.
Kübler, J. (1980a), *J. Magn. Magn. Mat. 15–18*, 859.
Kübler, J. (1980b), *J. Magn. Magn. Mat. 20*, 107.
Kübler, J. (1980c), *J. Magn. Magn. Mat. 20*, 277.
Kübler, J. (1980d), unpublished.
Kübler, J. (1981), *Phys. Lett. 81A*, 81.
Kübler, J. (1983), in: *Proceedings of the Institute von Laue-Langevin, Workshop on 3d Metallic Magnetism, Grenoble:* Givord, D., Ziebeck, K. (Eds.).

Unpublished.
Kübler, J. (1984a), *J. Magn. Magn. Mat. 45*, 415.
Kübler, J. (1984b), *Physica 127B*, 257.
Kübler, J. (1989), *Solid State Commun. 72*, 631.
Kübler, J., Williams, A. R. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 603.
Kübler, J., Höck, K.-H., Sticht, J., Williams, A. R. (1988a), *J. Appl. Phys. 63*, 3482.
Kübler, J., Höck, K.-H., Sticht, J., Williams, A. R. (1988b), *J. Phys. F18*, 469.
Kübler, J., Williams, A. R., Sommers, C. B. (1983), *Phys. Rev. B28*, 1745.
Kuhnen, C. A., da Silva, E. Z. (1987), *Phys. Rev. B35*, 370.
Kulikov, N. I., Kulatov, E. T. (1982), *J. Phys. F12*, 2291.
Lam, P. K., Cohen, M. L. (1982), *Phys. Rev. B25*, 6139.
Landolt-Börnstein, New Series (1971), *Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 6: Structure Data of Elements and Intermetallic Phases*. Berlin: Springer.
Laurent, D. G., Callaway, J., Fry, J. L., Brener, N. E. (1981), *Phys. Rev. B23*, 4977.
Levinson, H. J., Greuter, F., Plummer, E. W. (1983), *Phys. Rev. B27*, 727.
Levy, M. (1979), *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 76*, 6062–6065.
Levy, M. (1982), *Phys. Rev. A26*, 1200–1208.
Liberman, D. A. (1971), *Phys. Rev. B3*, 2081.
Liebsch, A. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 1431.
Liechtenstein, A. I., Katsnelson, M. I., Antropov, V. P., Gubanov, V. A. (1987), *J. Magn. Magn. Mat. 67*, 65.
Lomer, W. M. (1962), *Proc. Phys. Soc. London 86*, 489.
Lonzarich, G. G. (1980), in: *Electrons at the Fermi-surface:* Springford, M. (Ed.). Cambridge: University Press, pp. 225–318.
Loucks, T. L. (1967), *Augmented Plane Wave Method*. New York: Benjamin.
Lu, Z.-W., Singh, D., Krakauer, H. (1987), *Phys. Rev. B36*, 7335.
Luchini, M. U., Heine, V. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 8961.
Ludwig, W., Falter, C. (1988), *Symmetries in Physics*. Berlin: Springer.
MacDonald, A. H., Pickett, W. E., Koelling, D. D. (1980), *J. Phys. C13*, 2675.
MacDonald, A. H., Vosko, I. (1979), *J. Phys. C12*, 2977.
Mackintosh, A. R., Andersen, O. K. (1980), in: *Electrons at the Fermi Surface:* Springford, M. (Ed.). Cambridge: University Press, pp. 149–224.
Maetz, C. J., Gerhardt, U., Dietz, E., Ziegler, A., Jelitto, R. J. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 1686.
Malozemoff, A. P., Williams, A. R., Terakura, K., Moruzzi, V. L., Fukamichi, K. (1983), *J. Magn. Magn. Mat. 35*, 192.
Malozemoff, A. P., Williams, A. R., Moruzzi, V. L. (1984a), *Phys. Rev. B29*, 1620.
Malozemoff, A. P., Williams, A. R., Moruzzi, V. L., Terakura, K. (1984b), *Phys. Rev. B30*, 6565.
March, N. H. (1983), in: *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas:* Lundquist, S., March, N. H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 1–78.
Marcus, P. M., Moruzzi, V. L. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 4045.
Mårtensson, H., Nilsson, P. O. (1984), *Phys. Rev. 30*, 3047.
Matar, S., Mohn, P., Demazeau, G., Siberchicot, B. (1988), *J. Phys. France 49*, 1761.
Mattheiss, L. F., Wood, J. H., Switendick, A. C. (1968), in: *Methods in Computational Physics, Vol. 8:* Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 64–148.
Maurer, M., Ousset, J. C., Ravet, M. F., Piecuch, M. (1989), *Europhys. Lett. 9*, 803.
McKay, J. M., Henrich, V. E. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 2343.
McMahan, A. K., Moriarty, J. A. (1983), *Phys. Rev. B27*, 3235.
Mermin, N. D. (1965), *Phys. Rev. 137*, A1441.
Merzbacher, E. (1970), *Quantum Mechanics*. New York: Wiley.
Messiah, A. (1976), *Quantum Mechanics, Vol. 1*. Amsterdam: North Holland
Messiah, A. (1978), *Quantum Mechanics, Vol. 2*. Amsterdam: North Holland.
Methfessel, M., Kübler, J. (1982), *J. Phys. F12*, 141.
Miedema, A. R. (1976), *Philips Tech. Rev. 36*, 217.
Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1983), *Comput. Coupling Phase Diagrams and Thermochem. (CALPHAD) 7*, 27.
Min, B. J., Ho, K.-M. (1989), *Phys. Rev. B40*, 7532.
Mohn, P. (1988), *J. Phys. C21*, 2841.
Mohn, P., Pettifor, D. G. (1988), *J. Phys. C21*, 2829.
Mohn, P., Wohlfarth, E. P. (1987), *J. Phys. F17*, 2421.
Mohn, P., Schwarz, K., Wagner, D. (1989), *Physica B161*, 153.
Mohri, T., Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1985), *Acta Metall. 33*, 1171.
Moriya, T. (1964), *Solid State Commun. 2*, 239.
Moroni, E. G., Jarlborg, T. (1989), *Physica B161*, 115.
Moruzzi, V. L., Janak, F. F., Williams, A. R. (1978), *Calculated Electronic Properties of Metals*. New York: Pergamon Press.
Moruzzi, V. L., Marcus, P. M., Schwarz, K., Mohn, P. (1986), *Phys. Rev. B34*, 1784.
Mott, N. F. (1964), *Adv. Phys. 13*, 325.
Mott, N. F. (1967), *Adv. Phys. 16*, 49.
Mott, N. F. (1974), *Metal Insulator Transitions*. London: Taylor and Francis.
Mott, N. F., Jones, H. (1936), *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Oxford: University Press, ch. 7, pp. 240–315.
Neckel, A., Rastl, P., Eibler, R., Weinberger, P., Schwarz, K. (1976), *J. Phys. C9*, 579.
Nieminen, R. M., Hodges, C. H. (1976), *J. Phys. F6*, 573.
Niksch, M., Lüthi, B., Kübler, J. (1987), *Z. Phys. B68*, 291.
Nohl, H., Klose, W., Andersen, O. K. (1982), *in:*

Superconductivity in Ternary Compounds I: Fischer, Ø., Maple, M. B. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 165–221.

Nordström, L., Johansson, B., Brooks, M. S. S. (1991), *J. Appl. Phys.*, in press.

Norman, M. R. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1162.

Norman, M. R., Freeman, A. J. (1987), *Phys. Rev. B33*, 8896.

Oguchi, T., Terakura, K., Hamada, N. (1983 a), *J. Phys. F13*, 145.

Oguchi, T., Terakura, K., Williams, A. R. (1983 b), *Phys. Rev. B28*, 6443.

Oleś, A. M., Stollhoff, G. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 1045.

Papaconstantopoulos, D. A. (1986), *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids.* New York: Plenum Press.

Peng, S. S., Jansen, H. L. F. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 5607.

Pettifor, D. G. (1976), *Commun. Phys. 1*, 141.

Pettifor, D. G. (1977 a), *J. Phys. F7*, 613.

Pettifor, D. G. (1977 b), *J. Phys. F7*, 1009.

Pettifor, D. G. (1978 a), *J. Phys. F8*, 219.

Pettifor, D. G. (1978 b), *Solid State Commun. 28*, 621.

Pettifor, D. G. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 846.

Pettifor, D. G. (1984), in: *Physical Metallurgy, 3[3] d revised and enlarged ed.:* Cohen, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North Holland, ch. 3.

Pettifor, D. G. (1987), in: *Solid State Physics, Vol. 40:* Ehrenreich, H., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 43–92.

Phillips, J. C., Kleinman, L. (1959), *Phys. Rev. 116*, 287.

Pickett, W. E. (1989), *Rev. Mod. Phys. 61*, 433–512.

Pictet, O., Jarlborg, T., Peter, M. (1987), *J. Phys. F17*, 221.

Podgorny, M. (1989), *J. Magn. Magn. Mat. 78*, 352.

Price, D. L., Cooper, B. R. (1989), *Phys. Rev. B39*, 4945.

Prinz, G. A. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 1051.

Radousky, H. B., Jarlborg, T., Knapp, G. S., Freeman, A. J. (1982), *Phys. Rev. B26*, 1208.

Rajagopal, A. K. (1980), *Adv. Chem. Phys. 41*, 59.

Rajagopal, A. K., Callaway, J. (1973), *Phys. Rev. B7*, 1912.

Ramana, M. V., Rajagopal, A. K. (1983), *Adv. Chem. Phys. 54*, 231.

Riesterer, T., Schlapbach, L., Hüfner, S. (1986), *Solid State Commun. 57*, 109.

Rietschel, H., Winter, H. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 1256.

Rietschel, H., Winter, H., Reichardt, W. (1980), *Phys. Rev. B22*, 4284.

Rose, M. E. (1961), *Relativistic Electron Theory.* New York: Wiley.

Roy, D. M., Pettifor, D. G. (1977), *J. Phys. F7*, L183.

Sakisaka, Y., Maruyama, T., Kato, H., Aiura, Y., Yanashima, H. (1990), *Phys. Rev. B41*, 11865.

Sakurai, J. J. (1967), *Advanced Quantum Mechanics.* New York: Addison Wesley.

Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1981), in: *Structure and Bonding in Crystals, Vol. 2:* O'Keefe, M., Navrotski, A. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 117–132.

Sanchez, J. M., Ducastelle, F., Gratias, D. (1984), *Physica 128A*, 334.

Sandratskii, L. M. (1986), *phys. stat. sol. (b) 135*, 167.

Sandratskii, L. M., Guletskii, P. G. (1986), *J. Phys. F16*, L43.

Sandratskii, L. M., Guletskii, P. G. (1989 a), *J. Magn. Magn. Mat. 79*, 306.

Sandratskii, L. M., Guletskii, P. G. (1989 b), *phys. stat. sol. (b) 154*, 623.

Sass, S. L. (1972), *J. Less Common. Met. 28*, 157.

Sawatzky, G. A., Allen, J. W. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 2239.

Schadler, G., Weinberger, P. (1986), *J. Phys. F16*, 27.

Schaich, W. L. (1979), in: *Photoemission in Solids I:* Cardona, M., Ley, L. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 105–134.

Schmidt, P. C. (1985), *Z. Naturforsch. 40a*, 335.

Schneider, B. (1991), Diplomarbeit TH Darmstadt, unpublished.

Schwarz, K. (1986), *J. Phys. F16*, L21.

Schwarz, K., Mohn, P. (1984), *J. Phys. F14*, L129.

Schwarz, K., Mohn, P., Blaha, P., Kübler, J. (1984), *J. Phys. F14*, 2659.

Sébilleau, D., Guo, G. Y., Temmerman, W. M. (1989), *J. Phys.: Cond Matt. 1*, 5653.

Segall, B., Ham, F. S. (1968), in: *Methods in Computational Physics:* Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 251–293.

Shirley, D. A. (1979), in: *Photoemission in Solids I:* Cardona, M., Ley, L. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 165–196.

Sigfuson, T. I., Bernhoeft, N. R., Lonzarich, G. G. (1984), *J. Phys. F14*, 2141.

Sigli, C., Kosugi, M., Sanchez, J. M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 253.

Singh, A. K., Manuel, A. A., Walker, E. (1988), *Europhys. Lett. 6*, 67.

Singhal, S. P., Callaway, J. (1977), *Phys. Rev. B16*, 1744.

Singwi, K. S., Sjölander, A., Tosi, M. P., Land, R. H. (1970), *Phys. Rev. B1*, 1044.

Siratori, K., Suga, S., Taniguchi, M., Soda, K., Kimura, S., Yanase, A. (1986), *J. Phys. Soc. Japan 55*, 690.

Skriver, H. L. (1981), *J. Phys. 11*, 97.

Skriver, H. L. (1984), *The LMTO Method.* Berlin: Springer.

Skriver, H. L. (1985), *Phys. Rev. B31*, 1909.

Skriver, H. L., Andersen, O. K., Johansson, B. (1978), *Phys. Rev. Lett. 41*, 42.

Slater, J. C. (1937), *Phys. Rev. 51*, 846.

Slater, J. C. (1965), *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2.* New York: McGraw-Hill.

Slater, J. C. (1972), *Adv. Quantum Chem. 6*, 1

Slater, J. C. (1974), *The self-consistent Field for Molecules and Solids, Vol. 4.* New York: McGraw-Hill.

Slater, J. C., Koster, G. F. (1954), *Phys. Rev. 94*, 1498.

Slater, J. C., Wood, J. H. (1971), *Int. J. Quantum Chem. Suppl. 4*, 3.
Sluiter, M., de Fontaine, D., Guo, X. Q., Podloucky, R., Freeman, A. J. (1990), *Phys. Rev. B42*, 10460.
Smith, N. V. (1979), in: *Photoemission in Solids I:* Cardona, M., Ley, L. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 237–264.
Soler, J. M., Williams, A. R. (1990), *Phys. Rev. B42*, 9728.
Steiner, P., Höchst, H., Hüfner, S. (1979), in: *Photoemission in Solids II:* Ley, L., Cardona, M. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 349–372.
Stenholm, J., Eriksson, O., Johansson, B., Noläng, B. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 7329.
Sticht, J. (1986), unpublished.
Sticht, J., Höck, K.-H., Kübler, J. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 8155.
Stoner, E. C. (1938), *Proc. Roy. Soc. 165*, 372.
Stoner, E. C. (1939), *Proc. Roy. Soc. 169*, 339.
Strange, P., Staunton, J. B., Gyorffy, B. L. (1984), *J. Phys. C17*, 3355.
Strange, P., Ebert, H., Staunton, J. B., Gyorffy, B. L. (1989 a), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 3947.
Strange, P., Staunton, J. B., Ebert, H. (1989 b), *Europhys. Lett. 9*, 169.
Styer, D. F., Phani, M. K., Lebowitz, J. L. (1986), *Phys. Rev. B34*, 3361.
Takeda, T. (1978), *Z. Physik B32*, 43.
Takeda, T. (1979), *J. Phys. F9*, 815.
Takizawa, S., Terakura, K., Mohri, T. (1989), *Phys. Rev. B39*, 5792.
Tao, H.-J., Ho, K.-M., Zhu, X.-Y. (1986), *Phys. Rev. B34*, 8394.
Terakura, K. (1977 a), *J. Phys. F7*, 1773.
Terakura, K. (1977 b), *Physica 91B*, 162.
Terakura, K., Kanamori, J. (1971), *Progr. Theor. Phys. 46*, 1007.
Terakura, K., Williams, A. R., Oguchi, T., Kübler, J. (1984 a), *Phys. Rev. B30*, 4734.
Terakura, K., Williams, A. R., Oguchi, T., Kübler, J. (1984 b), *Phys. Rev. Lett. 52*, 1830.
Terakura, K., Mohri, T., Oguchi, T. (1989), *Materials Science Forum 37*, 39.
Terakura, K., Oguchi, T., Mohri, T., Watanabe, K. (1987), *Phys. Rev. B35*, 2169.
Thiry, P., Chandesris, D., Lecante, J., Guillot, C., Pinchaux, R., Pétroff, Y. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 82.
Thomas, L. H. (1926), *Proc. Cambridge Phil. Soc. 23*, 542.
Topiol, S., Zunger, A., Ratner, M. A. (1977), *Chem. Phys. Lett. 49*, 367–373.
Topp, W. C., Hopfield, J. J. (1973), *Phys. Rev. B7*, 1295–1303.
Trickey, S. B., Green, F. R. jr., Averill, F. W. (1973), *Phys. Rev. B8*, 4822.
Turchi, P. E. A., Sluiter, M., de Fontaine, D. (1987), *Phys. Rev. B36*, 3161.
Turchi, P. E. A., Stocks, C. M., Butler, W. H., Nicholson, D. M., Gonis, A. (1988), *Phys. Rev. B37*, 5982.
Turner, A. M., Donoho, A. W., Erskine, J. L. (1984), *Phys. Rev. B29*, 2986.
Verbeek, B. H., Rompa, H. W. A. M., Larsen, P. K., Methfessel, M. S., Mueller, F. M. (1983), *Phys. Rev. B28*, 6774.
Victora, R. H., Falicov, L. M., Ishida, S. (1984), *Phys. Rev. B30*, 3896.
Vignale, G., Rasolt, M. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2360.
Vignale, G., Rasolt, M. (1988), *Phys. Rev. B37*, 10685.
Vosko, S. H., Perdew, J. P. (1975), *Can. J. Phys. 53*, 385.
Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. (1980), *Can. J. Phys. 58*, 1200.
Wagner, D. (1989), *J. Phys.: Cond. Matt. 1*, 4635.
Wang, C. S., Callaway, J. (1977), *Phys. Rev. B15*, 298.
Wang, C. S., Callaway, J. (1978), *Comput. Phys. Commun. 14*, 327–365.
Wang, C. S., Klein, B. M., Krakauer, H. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 1852.
Wang, C. S., Prange, R. E., Korenman, V. (1982), *Phys. Rev. B25*, 5766.
Watson, R. E., Ehrenreich, H., Hodges, L. (1970), *Phys. Rev. Lett. 24*, 829.
Weger, M., Goldberg, I. B. (1973), in: *Solid State Physics, Vol. 28:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 2–177.
Wei, S.-H., Mbaye, A. A., Ferreira, L. G., Zunger, A. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4163.
Weinberger, P. (1990), *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Oxford: Clarendon Press.
Weiss, R. J. (1963), *Proc. Phys. Soc. 82*, 281.
Wertheim, G. K., Citrin, P. H. (1979), in: *Photoemission in Solids I:* Cardona, M., Ley, L. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 197–236.
Wigner, E. P., Seitz, F. (1933), *Phys. Rev. 43*, 804.
Wigner, E. P., Seitz, F. (1934), *Phys. Rev. 46*, 509.
Wigner, E. P., Seitz, F. (1955), in: *Solid State Physics, Vol. 1:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press, pp. 97–126.
Wijngaard, J. H., Haas, C., de Groot, R. A. (1989), *Phys. Rev. B40*, 9318.
Williams, A. R. (1970), *Phys. Rev. B1*, 3417.
Williams, A. R., van Morgan, W. (1974), *J. Phys. C7*, 37–60.
Williams, A. R., von Barth, U. (1983), in: *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas:* Lundquist, S., March, N. H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 189–307.
Williams, A. R., Hu, S. M., Jepsen, D. W. (1971), in: *Computational Methods in Band Theory:* Marcus, P. M., Janak, J. F., Williams, A. R. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 157–177.
Williams, A. R., Kübler, J., Gelatt, C. D. jr. (1979), *Phys. Rev. B19*, 6094.
Williams, A. R., Gelatt, C. D. jr., Janak, J. F. (1980 a), in: *Theory of Alloy Phase Formation:* Bennett, L. H. (Ed.). New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, pp. 40–64.
Williams, A. R., Gelatt, C. D. jr., Moruzzi, V. L.

(1980b), *Phys. Rev. Lett. 44*, 429.
Williams, A. R., Moruzzi, V. L., Gelatt, C. D. jr., Kübler, J., Schwarz, K. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 2019.
Williams, A. R., Gelatt, C. D. jr., Connolly, J. W. D., Moruzzi, V. L. (1983a), in: *Alloy Phase Diagrams:* Bennett, L., Massalski, T. B., Giessen, B. C. (Eds.). New York: North Holland, pp. 17–28.
Williams, A. R., Moruzzi, V. L., Gelatt, C. D. jr., Kübler, J. (1983b), *J. Magn. Magn. Mat. 31–34*, 88.
Williams, A. R., Moruzzi, V. L., Malozemoff, A. P., Terakura, K. (1983c), *IEEE Trans. Magn. 19*, 1983.
Williams, A. R., Malozemoff, A. P., Moruzzi, V. L., Matsui, M. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2353.
Wilson, T. M. (1970), *Int. J. Quant. Chem. Symp. 3*, 757.
Wolfrat, J. C., Menovsky, A. A., Roeland, L. W., ten Cate, H., Koster, C. H. A., Mueller, F. M. (1985), *J. Phys. F15*, 297.
Wood, D. M., Zunger, A. (1989), *Phys. Rev. B40*, 4062.
Woodward, C., Min, B. I., Benedek, R., Garner, J. (1989), *Phys. Rev. B39*, 4853.
Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 908.
Xu, J.-H., Oguchi, T., Freeman, A. J. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4186.
Yamada, H., Inoue, J., Terao, K., Kanda, S., Shimizu, M. (1984), *J. Phys. F14*, 1943.
Yamaoka, T., Mekata, M., Takaki, H. (1974), *J. Phys. Soc. Japan 36*, 438.
Yamashita, J., Asano, S. (1983), *J. Phys. Soc. Japan 52*, 3514.
Yanase, A., Siratori, K. (1984), *J. Phys. Soc. Japan 53*, 312.
Ye, Y. Y., Chan, C. T., Ho, K.-M., Harmon, B. N. (1990), *Int. J. Supercomputer Appl. 4*, 111.
Zeller, R. (1987), *J. Phys. C20*, 2347–2360.
Zhao, G.-L., Leung, T. C., Harmon, B. N., Keil, M., Müllner, M., Weber, W. (1989), *Phys. Rev. B40*, 7999.
Zhukov, V. P., Medvedeva, N. I., Novikov, D. L., Gubanov, V. A. (1988), *Phys. Stat. Sol. (b) 149*, 175.
Zhukov, V. P., Medvedeva, N. I., Gubanov, V. A. (1989), *Phys. Stat. Sol. (b) 151*, 407.
Ziman, J. M. (1971), in: *Solid State Physics, Vol. 26:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). Olando: Academic Press, pp. 1–101.

一般阅读资料

Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976), *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt-Saunders.
Callaway, J. (1974), *Quantum Theory of the Solid State, Parts A and B*. New York: Academic Press.
Dreizler, R. M., de Providência, J. (1983), *Density Functional Methods in Physics*. New York: Plenum Press.
Dreizler, R. M., Gross, E. K. U. (1990), *Density Functional Theory*. Berlin: Springer.
Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids*. San Francisco: Freeman.
Loucks, T. L. (1967), *Augmented Plane Wave Method*. New York: Benjamin.
Lundquist, S., March, N. H. (1983), *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. New York: Plenum Press.
Phariseau, P., Temmerman, W. M. (1984), *The Electronic Structure of Complex Systems*. New York: Plenum Press.
Skriver, H. L. (1984), *The LMTO Method*. Berlin: Springer.
Springford, M. (1980), *Electrons at the Fermi Surface*. Cambridge: University Press.

2 金属、合金和化合物的磁光性质

J. Schoenes
Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich, Zürich, Switzerland

(朱生传 译)

目 录

符号与缩语表

$\mathbf{B}$	磁通密度
c	光速
$\mathbf{D}$	电位移矢量
$\mathbf{E}$	电场强度
E_{exch}	交换劈裂
E_F	费米能
$\bar{e}$	电子电荷
e	基本电荷
$\hat{f}$	回复力常数
$\mathbf{g}$	光波矢量
$\mathbf{H}$	磁场强度
H_c	矫顽场
H_s	开关场
h	普朗克常量

$I(t)$	强度
J	总量子动量
$\boldsymbol{J}$	电流密度
J_n	n 阶 Bessel 函数
K	吸收系数
K_n	各向异性常数
k	吸收率
k_+,k_-	右圆偏振光和左圆偏振光的吸收率
k	玻尔兹曼常量
L	轨道量子动量
$\boldsymbol{M}$	磁化强度(单位体积)
M_L	量子数
m	磁量子数
m	质量
m^*	有效质量
n	实折射率
n_+,n_-	右圆偏振光和左圆偏振光的实折射率
$\tilde{n}_\pm$	右圆偏振光(上标)和左圆偏振光(下标)的复折射率
n_D	介电干涉层的折射率
$\boldsymbol{P}$	极化强度(单位体积)
Q,Q_0	磁光系数及其振幅
R	反射
r_+,r_-	右圆偏振光和左圆偏振光的反射-入射波振幅比
S_T	总自旋
T	温度
T_C	居里温度
T_c	超导转变温度
T_{comp}	补偿温度
T_N	涅耳温度
T_s	转换温度
T	时间
v_0	费米速度
α_1	实极化张量
$\|\alpha\uparrow\|,\|\beta\uparrow\|$	量子态
γ	阻尼项
Δ	相位和延迟
$\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}},\tilde{\varepsilon}$	复介电张量,复介电函数
ε_{ij}	$\tilde{\varepsilon}$ 的矩阵元
ε_0	真空电容率
$\varepsilon_1,\varepsilon_2$	$\tilde{\varepsilon}$ 的实部和虚部

ε_F	磁圆二向色性
ε_K	克尔椭圆率
ε_{opt}	在 $\omega \to 0$ 情况对 ε_1 的能带间贡献
ζ	椭圆率 η 的反正切
η	椭圆率
θ_F, θ_K	法拉第旋转，克尔旋转
λ	波长
λ_I	能带内跃迁波长
μ_0	真空磁导率
μ_B	玻尔磁子
$\boldsymbol{\pi}_x, \boldsymbol{\pi}_y$	动态动量算符
$\boldsymbol{\pi}^+$	$\pi_x \pm i\pi_y$
$\widetilde{\boldsymbol{\sigma}}, \widetilde{\sigma}$	复电导张量，复电导函数
$\boldsymbol{\sigma}$	实电导张量
σ_1, σ_2	σ 的实部和虚部
σ_{ij}	σ 的矩阵元
τ, τ_s	正常寿命，螺旋散射寿命
χ_1	实磁化率张量
ψ	方位角
Ω	螺旋-散射频率
ω	光角频率
ω_0	无磁场时共振频率
ω_c	回旋共振频率
ω_L	拉莫尔频率
ω_{min}	最小反射率频率
ω_P	等离子频率
ω_{SO}	自旋-轨道频率
ASW	增广球面波
DRAM	动力随机访问记忆
f. c. c.	面心立方
f. u.	单位式
KKR-CPA	Korringa-Kohn-Rostoker-相干势近似
LMTO	线性糕模轨道
RIG	稀土铁石榴石
TE, TM[1]	横电(波)，横磁(波)
XPS	X 射线光电发射谱仪
YIG	钇铁石榴石

1) 原文 TM 误为 TEM。——译者注

• p. 152 •

2.1 引 言

磁光学研究电磁辐射与磁化物质的相互作用。术语“磁光性质”一般用于较窄范围，指物质显示自身法拉第效应或磁光克尔效应的性质。本章，我们采用后一定义，即不涉及非弹性磁光效应，例如拉曼散射，也不涉及非线性磁光效应或可逆法拉第效应。磁圆双折射（自 1846 年 Michael Faraday 发现初级纯磁光效应以来称为法拉第旋转），描述线偏振光在透过沿光传播方向磁化的物质时偏振面的旋转[图 2-1(a)]。在相同实验装置中，可以观测到二级磁光效应，称为磁圆二向色性。这种效应也称为法拉第椭圆率，与右旋和左旋圆偏振光的由磁化感生的吸收率差值成正比。

如果磁化强度与光传播方向垂直，则称为 Voigt 或 Cotton-Mouton 组态。平行和垂直于磁场方向的偏振光的折射率差别，产生横向（或线性）磁双折射。两个偏振方向的吸收率的差别，导致横向（或线性）二向色性。线性磁双折射和磁二向色性与磁化强度的最低阶的二次函数有关，而圆效应则与最低阶的线性函数有关。因此，前一种效应既不能用于读出磁畴的磁化方向，也不能读出磁光存储数据。然而，它们适合于研究磁相变。

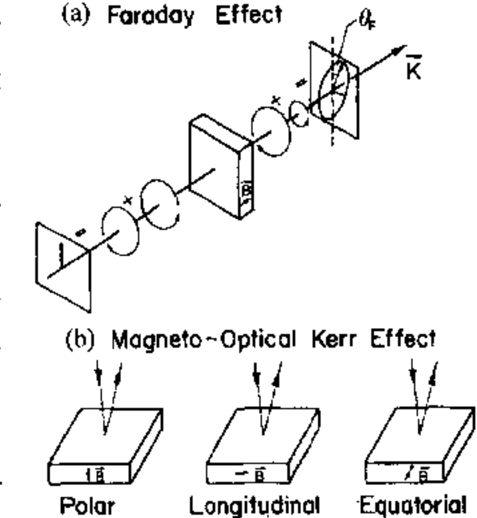


图 2-1 法拉第效应(a)和磁光克尔效应(b)的简图。在后一效应中，要区别极向、纵向和赤道的组态，这与磁场、反射表面和入射平面的相对取向有关

• p. 153 •

在正常情况下，大多数金属和陶瓷都处于面态。因此，电磁辐射也能被这些物质反射。由磁化感生的反射的偏振改变，称为磁光克尔效应(Kerr，1877)。加上形容词“磁光的”，是为了区别克尔发现的电场引起的类似效应。如果磁化强度矢量平行或反平行于光传播方向，则称为极向磁光效应。因为采用相同组态，这种效应很接近透射时的法拉第效应。如同法拉第效应，极向克尔信号与磁化强度成正比。如果磁化强度垂直于光传播方向，则必须区别在磁化强度平行和垂直于入射面情况的非正常入射[图 2-1(b)]。Freiser(1968)讨论了后两种组态的磁光克尔效应与磁化强度的关系。特别地，他指出在赤道组态和斜入射时，有一种效应与磁化强度成正比，尽管磁化强度与光传播方向垂直。这种效应很少用来导出磁光性质，而大多数有用数据是利用极向克尔效应来收集的。

我们已经说明，克尔效应测量一般限于固体，但对液体进行测量也是可行的。曾经报道过关于气体的法拉第旋转测量，但这些不属于一本关于金属和陶瓷的电子学性质和磁学性质的专著的范围。磁光测量也应用于正常物质，即磁无序金属、半导体和绝缘体。抗磁和顺磁的金属的信号在大多数情况下的是很小的，因此，银镜和铝镜一般作为它们近于

零克尔信号的参考材料。然而,这些光谱的光子能量关系对磁性材料是很有启发的,我们将叙述一些例子。自 Dresselhaus 等(1955)发现 InSb 的微波吸收以来,磁光谱学已经成为一种决定经典(磁无序)半导体中能带参量的重要技术。除了少数的交叉联系外,我们将不涉及这些材料,有兴趣的读者可参阅现有的综述和手册文章,例如 Pidgeon(1980)。尽管本卷主题是金属和陶瓷,也会讨论玻璃的磁光性质。本章焦点是对磁性金属、化合物和合金作一个综述。

在近 10 年来,这个论题得到很大关注,首先是可擦写磁光记录元件的实现。绝缘磁性材料,例如钇铁石榴石作为非互易元件在通讯技术中起重要作用。其次,近年来磁光谱仪对完善了解大量电子材料的电子结构,以及磁性半导体从表面磁性到交换耦合的许多基本问题都做出贡献。对磁光性质的浓厚兴趣也在一些新近出版的手册著作中显示出来。因此,Buschow(1988)综述了合金和金属间化合物的磁光性质,而 Reim 和 Schoenes(1990)论述了 f-电子系统磁光谱仪的概貌。通过更详细地处理未包括在上述章节的材料,以及收集和参考已经给出广泛考虑的工作,尽可能避免重复这些著作。

• p. 154 •

本章是这样组织的:下节是概述包括宏观和微观模型的磁光理论。2.3 节将覆盖实验概貌。2.4 节开始讨论磁无序的金属和玻璃材料。在 2.5—2.8 节将叙述种种过渡元素材料:镧系材料、锕系材料和混合的 3d-4f 材料和 3d-5f 材料。最后,2.9 节将涉及磁光学的两个最重要应用。

2.2 理　论

磁光谱分析一般分两步进行。第一步,将测量的法拉第效应谱或克尔效应谱转换成复合电常数张量 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$或复电导张量 $\tilde{\sigma}(\omega)$。这种转换将在第一小节中论述。第二步,根据原子模型或能带结构计算所发展的微观模型,导出实验的 $\tilde{\varepsilon}_{xy}(\omega)$谱或 $\tilde{\sigma}_{xy}(\omega)$谱,这些将在 2.2.2 节中讨论。如同原子理论中一般使用 Gauss(CGS)单位,在所有磁光文献中使用这些单位已经成为惯例(Argyres,1955;Bennett 和 Stern,1965; Pershan,1967;Suits,1972;Erskine 和 Stern,1973a; Buschow,1988;Reim 和 Schoenes,1990)。因此,光电导张量所有元素的单位一般为 S^{-1}。将这种单位转换为 SI 单位的$(\Omega \cdot m)^{-1}$是将有关 S^{-1}的数值除以 9×10^{9}*。介电常数张量在这两种单位都是无量纲的。在本丛书其他章节中,理论将发展成相应的 SI 单位制。所有理论模型都处理低场情况,忽略 Laudau 量子化。

2.2.1 宏观理论

2.2.1.1 *光函数*

电磁辐射与不带电荷、可极化、可磁化和导电介质的相互作用,可用 Maxwell 方程组描述:

* 对于磁光量 σ_{1xy}和 σ_{2xy},以及光学量 σ_{1xx},这是正确的。但是 $\sigma_{2xx}(SI)=\sigma_{2xx}(c.g.s.)/9\times10^{9}-\omega\varepsilon$.

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{H} = \dot{\boldsymbol{D}} + \boldsymbol{J} \tag{2-1}$$

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{B} \tag{2-2}$$

$$\mathrm{div}\boldsymbol{B} = 0 \tag{2-3}$$

$$\mathrm{div}\boldsymbol{D} = 0 \tag{2-4}$$

电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 和磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 与电场和磁场的关系，分别为

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} \tag{2-5}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) \tag{2-6}$$

其中，$\boldsymbol{P}$ 为电极化强度，$\boldsymbol{M}$ 为磁化强度，$\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}\mathrm{V\cdot s\cdot A^{-1}\cdot m^{-1}}$，$\varepsilon_0 = 1/\mu_0c^2 = 8.854\times10^{-12}\mathrm{A\cdot s\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}}$。忽略材料响应中的非线性效应，亦即辐射场不太大时，有

$$\boldsymbol{J} = \sigma_1\boldsymbol{E} \tag{2-7}$$

$$\boldsymbol{P} = \alpha_1\boldsymbol{E} \tag{2-8}$$

$$\boldsymbol{M} = \chi_1\boldsymbol{H} \tag{2-9}$$

• p. 155 •

式(2-7)是欧姆定律，将电流密度 $\boldsymbol{J}$ 与电场 $\boldsymbol{E}$ 和实电导张量 σ_1 联系起来。3×3 张量 σ_1 与实电极化张量 α_1 和实磁化率张量 χ_1 相似，对无外场时的各向同性介质简化为标量。将式(2-5)—(2-9)代入式(2-1)—(2-2)，引入实介电常数函数 $\varepsilon_1 = 1+\alpha_1/\varepsilon_0$ 和实磁导率 $\mu_1 = 1+\chi_1$，可导出第一个简化结果：

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{H} = \varepsilon_0\varepsilon_1\dot{\boldsymbol{E}} + \sigma_1\boldsymbol{E} \tag{2-10}$$

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{E} = -\mu_0\mu_1\dot{\boldsymbol{H}} \tag{2-11}$$

引进复合电函数 $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ 或复电导函数 $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + 1\sigma_2$，可给出第二个简化结果。对 $\boldsymbol{E}\sim\boldsymbol{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ 和

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - \mathrm{i}\sigma_1/\omega\varepsilon_0 \tag{2-12}$$

有

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{H} = \varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\dot{\boldsymbol{E}} \tag{2-13}$$

如果引进复电导率，通常定义为

$$\tilde{\sigma} = \sigma_1 + \mathrm{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon_1 \tag{2-14}$$

可导出关系式：

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma} &= \sigma_1 + \mathrm{i}\sigma_2 = \mathrm{i}\omega\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \mathrm{i}\varepsilon_2) \\ &= \mathrm{i}\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\end{aligned} \tag{2-15}$$

结合式(2-11)和(2-13)，可导出波动方程：

$$\Delta\boldsymbol{E} = \mu_0\mu_1\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\ddot{\boldsymbol{E}} \tag{2-16}$$

$$\Delta\boldsymbol{H} = \mu_0\mu_1\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\ddot{\boldsymbol{H}} \tag{2-17}$$

满足式(2-16)和(2-17)的平面波方程分别为

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})} \tag{2-18}$$

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r})} \tag{2-19}$$

其中 $\boldsymbol{r}$ 为传播方向矢量；$\boldsymbol{g}$ 为波矢量，方向沿传播方向，大小为复量并等于$(n-\mathrm{i}k)\omega/c$。这里，n 和 k 分别为实折射率和实吸收率。将式(2-18)代入(2-16)，给出复合电函数和光函数的关系：

$$\tilde{\varepsilon}\mu_1 = (n - \mathrm{i}k)^2 = \tilde{n}^2 \tag{2-20}$$

· p. 156 ·

式(2-20)值得特别评论。在文献中存在一些不一致，或者磁性材料在光频时可令磁导率 μ_1 等于1，或者磁导率在存在外场时是一个张量，它的对角元素和非对角元素都是不为1的复数。前一观点已为 Landau 和 Lifshitz(1960)与 Pershan(1967)所采用，争论的基础是在光频时 $\mu_1=1$ 上。后一观点为 Cologne School(Clemens 和 Jaumann，1963；Burkhard 和 Jaumann，1970；Bonenberger，1978)所坚持。他们的争论是基于至少测量四个不同的磁光量，例如：法拉第旋转和椭圆率(Bonenberger，1978)以及复极向克尔效应和复赤道克尔效应(Burkhard 和 Jaumann，1970)。这些实验的思想背景是超前决定 $\tilde{\varepsilon}$(如 $\mu_1=1$)，会产生一种不兼容性(他们声称已经观察到)。然而，关于实验结果的某种注意显然是必要的。例如，关于铁、钴和镍的薄膜报道的数据(Burkhard 和 Jaumann，1970)就与其他作者(例如 Krinchik 和 Artem'ev，1968；或 van Engen，1983)所报道的数据不一致。Bonenberger (1978)的 EuS 薄膜极向克尔效应数据也与 Schonenes 和 Kaldis(1987)所得的 EuO 和 EuSe 单晶体有关数据有明显偏差。潜在困难来自薄膜的氧化和损坏和归纳数据。因此，测量一个透明薄膜的克尔旋转，通常包括来自下列各部分光的法拉第效应的贡献：薄膜支架和真空支架的界面反射，加上光束的多次反射。相反地，在法拉第效应测量中，存在来自克尔效应的贡献，这一克尔信号在真空薄膜和薄膜支架界面处是不同的。Wittekoek 等人(1975)做了 $Y_3Fe_5O_{12}$薄膜的法拉第旋转和法拉第椭圆率的测量，以及 $Y_3Fe_5O_{12}$块状样品的极向克尔旋转和克尔椭圆率的测量。当做了上述某些修正时，他们在这两组数据中令 $\mu_1=1$ 计算出 ε，并得到非常满意的一致(参看 § 2.5，3.3)。

考虑最广泛接受的假设 $\mu_1=1$，式(2-20)对 ε 的实部和虚部简化为

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{2-21}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{2-22}$$

2.2.1.2 法拉第效应和克尔效应

在有外磁场或者有自发磁化的应用中，原来假设在无外场时各向同性的材料，会感生各向异性，天然各向异性材料的情况在后面再考虑。如外磁场或磁化强度沿着 z 方向，复合介电张量满足下列形式：

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_{xx} & \tilde{\varepsilon}_{xy} & 0 \\ -\tilde{\varepsilon}_{xy} & \tilde{\varepsilon}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\varepsilon}_{zz} \end{pmatrix} \tag{2-23}$$

交替地，如果采用光电导来描述，则有

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \tilde{\sigma}_{xx} & \tilde{\sigma}_{xy} & 0 \\ -\tilde{\sigma}_{xy} & \tilde{\sigma}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\sigma}_{zz} \end{pmatrix} \tag{2-24}$$

其中($i,j=x,y,z$)：

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = -\mathrm{i}\tilde{\sigma}_{ij}/\omega\varepsilon_0 \tag{2-25}$$

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \sigma_{1ij} + \mathrm{i}\sigma_{2ij} \tag{2-26}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{1ij} - \mathrm{i}\varepsilon_{2ij} \tag{2-27}$$

在法拉第组态的入射线偏振波，可写成具有复折射率的右旋线偏振波和左旋线偏振波之和。在介质中传播距离 l_0 后的法拉第旋转 θ_F 为

$$\theta_F = \frac{\omega l_0}{2c}(n_+ - n_-) \tag{2-28}$$

类似地，磁圆二向色性 ε_F 与右旋和左旋圆偏振光的吸收率之差成正比：

$$\varepsilon_F = \frac{\omega l_0}{2c}(k_+ - k_-) \tag{2-29}$$

通常，如果在 $\boldsymbol{g} /\!/ \boldsymbol{B}$ 时对偏振主轴的旋转性与线圈中感生的磁场 $\boldsymbol{B}$ 的正电流相同，则称法拉第旋转是正的。这与下列定义是兼容的，即右旋圆偏振波为

$$\boldsymbol{E}_+ = \mathrm{Re}(\boldsymbol{E}_0(\hat{\mathbf{e}}_x + \mathrm{i}\hat{\mathbf{e}}_y)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t - g_+ \cdot z)}) \tag{2-30}$$

左旋圆偏振波为

$$\boldsymbol{E}_- = \mathrm{Re}(\boldsymbol{E}_0(\hat{\mathbf{e}}_x - \mathrm{i}\hat{\mathbf{e}}_y)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t - g_- \cdot z)}) \tag{2-31}$$

• p. 157 •

其中 $\hat{\mathbf{e}}_x$ 和 $\hat{\mathbf{e}}_y$ 分别为 x-和 y-方向的单位矢量。如果类似式(2-30)和式(2-31)分别定义右电流密度 $\boldsymbol{J}_+$ 和左电流密度 $\boldsymbol{J}_-$，则欧姆定律和式(2-24)要求：

$$\tilde{\sigma}_\pm = \sigma_{xx} \mp \mathrm{i}\tilde{\sigma}_{xy} \tag{2-32}$$

联系式(2-32)和(2-25)，利用 $\tilde{n}_\pm^2 = \tilde{\varepsilon}_\pm$ 可得：

$$\tilde{n}_+^2 - \tilde{n}_-^2 = -2\tilde{\sigma}_{xy}/\omega\varepsilon_0 \tag{2-33}$$

分别用 $2\bar{n} = n_+ + n_-$ 和 $2\bar{k} = k_+ + k_-$ 展开式(2-28)和式(2-29)后，推出：

$$\theta_F = -\frac{l_0}{2c\varepsilon_0}\left(\frac{\bar{n}\sigma_{1xy} - \bar{k}\sigma_{2xy}}{\bar{n}^2 + \bar{k}^2}\right) \tag{2-34}$$

$$\varepsilon_F = -\frac{l_0}{2c\varepsilon_0}\left(\frac{\bar{k}\sigma_{1xy} - \bar{n}\sigma_{2xy}}{\bar{n}^2 + \bar{k}^2}\right) \tag{2-35}$$

类似地，从得到的测量函数 $\bar{n}, \bar{k}, \theta_F$ 和 ε_F，通过下式给出非对角电导率元素：

$$\sigma_{1xy} = -2c\varepsilon_0[n\theta_F - k\varepsilon_F]/l_0 \tag{2-36}$$

$$\sigma_{2xy} = 2c\varepsilon_0[\bar{k}\theta_F + \bar{n}\varepsilon_F]/l_0 \tag{2-37}$$

推导极向克尔效应的类似关系式，可以从 Fresnel 方程组出发，这个方程组将右旋和左旋圆偏振光的反射波振幅 $r_\pm$ 和位相角 $\Delta_\pm$ 与光函数 $n_\pm$ 和 $k_\pm$ 联系起来。在正常入射下，有(Born，1964)：

$$r_\pm = |r_\pm|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta_\pm} = \frac{n_\pm - \mathrm{i}k_\pm - 1}{n_\pm - \mathrm{i}k_\pm + 1} \tag{2-38}$$

克尔旋转 θ_K 和克尔椭圆率 ε_K 为

$$\theta_K = -\frac{1}{2}(\Delta_+ - \Delta_-) \tag{2-39}$$

$$\varepsilon_K = -\frac{|r_+| - |r_-|}{|r_+| + |r_-|} \tag{2-40}$$

小于几度的克尔信号，可以利用近似：$\sin(\Delta_+ - \Delta_-) \approx \Delta_+ - \Delta_-$，$\cos(\Delta_+ - \Delta_-) \approx 1$ 和 $(r_+ - r_-)^2 \ll 2r_+r_-$，给出：

$$\theta_K - \mathrm{i}\varepsilon_K = \mathrm{i}\frac{\tilde{r}_+ - \tilde{r}_-}{\tilde{r}_+ + \tilde{r}_-} = \mathrm{i}\frac{\tilde{n}_+ - \tilde{n}_-}{\tilde{n}_+\tilde{n}_- - 1} \tag{2-41}$$

在以 $2\bar{n}=n_{+}+n_{-}$ 展开式(2-41)后，代入式(2-33)，导出：

$$\theta_{K}=\frac{1}{\omega\varepsilon_{0}}\left\{\frac{B\sigma_{1xy}+A\sigma_{2xy}}{A^{2}+B^{2}}\right\} \tag{2-42}$$

$$\varepsilon_{K}=\frac{1}{\omega\varepsilon_{0}}\left\{\frac{A\sigma_{1xy}-B\sigma_{2xy}}{A^{2}+B^{2}}\right\} \tag{2-43}$$

其中系数：

$$A=\bar{n}^{3}-3\bar{n}k^{2}-\bar{n} \tag{2-44}$$

$$B=-\bar{k}^{3}+3\bar{n}^{2}\bar{k}-\bar{k} \tag{2-45}$$

将非对角电导率元素表成可测量 n,k,ε_K 和 θ_K 的函数，可得：

$$\sigma_{1xy}=\omega\varepsilon_{0}[B\theta_{K}+A\varepsilon_{K}] \tag{2-46}$$

$$\sigma_{2xy}=\omega\varepsilon_{0}[A\theta_{K}-B\varepsilon_{K}] \tag{2-47}$$

• p. 158 •

到这个阶段推导出的所有磁光方程，适用于不存在外磁场和自发磁化情况和在 x-y 平面是各向同性的材料。换句话说，这些方程对于非晶的、混乱多晶的和立方晶系的材料是正确的。还有，如果光传播方向平行于晶体的 c-轴，它们也可适用于四角和六角系统。在其他组态和低对称性情况，这些关系式变得非常复杂。在无磁化时具有对角电导率张量，即 $\tilde{\sigma}_{xx}\neq\tilde{\sigma}_{yy}\neq\tilde{\sigma}_{zz}$ 且 $\tilde{\sigma}_{ij}\neq 0(i\neq j)$ 情况下，Fumagalli(1990)推导出各向异性晶体的有关表达式。在存在沿 z 方向磁化时，对沿 z 方向传播且沿 x 方向偏振的入射波，电导率张量具有下列形式：

$$\bar{\sigma}=\begin{pmatrix}\tilde{\sigma}_{xx} & \tilde{\sigma}_{xy} & 0\\ -\tilde{\sigma}_{xy} & \tilde{\sigma}_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \tilde{\sigma}_{zz}\end{pmatrix} \tag{2-48}$$

复克尔旋转为

$$\theta_{K}=\frac{1}{\omega\varepsilon_{0}}\left[\frac{(B-\Delta B)\sigma_{1xy}+(A-\Delta A)\sigma_{2xy}}{(A-\Delta A)^{2}+(B-\Delta B)^{2}}\right] \tag{2-49}$$

$$\varepsilon_{K}=\frac{1}{\omega\varepsilon_{0}}\left[\frac{(A-\Delta A)\sigma_{1xy}+(B-\Delta B)\sigma_{2xy}}{(A-\Delta A)^{2}+(B-\Delta B)^{2}}\right] \tag{2-50}$$

其中 A 和 B 在形式上由式(2-44)和(2-45)给出，但光常数对 x 和 y 方向进行平均，而且

$$\Delta A=\bar{n}(\bar{n}_{y}-\bar{n}_{x})-\bar{k}(\bar{k}_{y}-\bar{k}_{x}) \tag{2-51}$$

$$\Delta B=\bar{n}(\bar{k}_{y}-\bar{k}_{x})+\bar{k}(\bar{n}_{y}-\bar{n}_{x}) \tag{2-52}$$

如果电导率张量 $\tilde{\sigma}$ 在无磁化时是非对角化的，则磁化的存在将导致非对角元素的产生，它们是内禀部分和磁场感生部分之和。式(2-49)和(2-50)形式的关系不再保持，此外，在 $\boldsymbol{M}=0$ 时的完全电导率张量必须确定，以便推导 $\tilde{\sigma}_{xy}$ 的磁化感生部分。据我所知，这个任务对磁性材料还没有做，但是对各向同性样品做了大量研究。

2.2.2 微观模型

2.2.2.1 Becquerel 方程

法拉第旋转的第一个定量描述由 Drude 和 Lorentz 的图像出发，他们假设电子与原子核是弹性联结的。在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，一个基本电荷 e 的运动方程采取下列形式：

$$m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2}+m\gamma\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}+\hat{f}\boldsymbol{r}=e\boldsymbol{E}+e\left[\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\times\boldsymbol{B}\right] \tag{2-53}$$

其中 m 为电子质量，$\hat{f}$ 为回复力常数，而 γ 为唯象衰减常数。右旋圆偏振波和左旋圆偏振波的 Ansartz 形式分别为式(2-30)和(2-31)，对每单位体积 N 个谐振子可以得到：

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm}=1+\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(-\varepsilon^2+i\omega\gamma+\omega_0^2\pm\omega\omega_c)} \tag{2-54}$$

在无外磁场时系统的共振频率为 $\omega_0=\hat{f}/m$，回旋共振频率为 $\omega_c=eB/m$。恒磁场的应用，使共振频率移动：

$$\omega_{0\pm}-\omega_0=\pm\,\omega_c/2=\pm\,\omega_L \tag{2-55}$$

其中 ω_L 为拉莫尔频率。对具有$(-e)$电荷的电子，ω_c 和 ω_L 都是负的，而 $n_+(\omega)=n(\omega-\omega_L)$。因此，式(2-28)变成：

$$\begin{aligned}\theta_F&=\frac{\omega l_0}{2c}[n(\omega-\omega_L)-n(\omega+\omega_L)]\\&\approx-\frac{\omega l_0}{c}\omega_L\frac{dn}{d\omega}\end{aligned} \tag{2-56}$$

这就是 Becquerel 方程(Becquerel，1897)。这一表达式预言了与折射率的微商成正比的法拉第旋转的频率关系。类似地，磁圆二向色性具有相应子吸收率微商的线形。人们称为抗磁线形或抗磁旋转。如后所述，这种线形经常发生于玻璃中，但不排斥在抗磁材料中发生。

• p. 159 •

2.2.2.2 抗磁旋转和顺磁旋转

塞曼效应发现以后，在理论方面有一个重要的改进。事实上，由外磁场引起的劈裂一般并不等于拉莫尔频率，而依赖于量子数。另外，右旋的和左旋的圆偏振光的谐振子长度不需要相同，面且可随温度变化。因此，法拉第旋转应该包括：一个与 $\partial n/\partial\omega$ 成正比的项，还有一个与谐振子长度 f 有关的折射率微商成正比的项，以及一个与基态占有情况成正比的项。Schütz(1936)推导出下列表达式：

$$\theta_F=-\frac{Ne^2fl_0\omega_L}{mn\varepsilon_0c}\left\{a\frac{\omega^2}{(\varepsilon_0^2-\omega^2)^2}+\frac{b}{2}\frac{\varepsilon^2}{\omega_0(\omega_0^2-\omega^2)\omega_{so}}+\right.$$
$$\left.+\frac{c}{2}\frac{\omega^2h}{\omega_0(\omega_0^2-\omega^2)kT}\right\} \tag{2-57}$$

其中 a，b 和 c 为计及塞曼与拉莫尔劈裂比的量级为 1 的修正因数，$h\omega_{so}$为自旋-轨道劈裂。在式(2-57)中，第一项是修正的 Becquerel 表达式，第二项称为 Darwin 项，第三项称为顺磁旋转项。后两项的频率关系与折射率的频率关系相同。显然，相应的磁圆二向色性将直接与吸收率成比例。上述理论十分成功地应用于分析含稀释磁离子固体的法拉第旋转和磁圆二向色性，这些稀释磁离子例如 Pr^{3+}(Ferré 等，1970)，Nd^{3+}(Boccara 等，1969a)，Eu^{2+}(Boccara 等，1969b)。这一理论有时也应用于浓缩系统中，如在狭窄吸收能带的碱性镍氟化物情况(Ferré 等，1973；Pisarev 等，1974)。

对于具有宽能带的固体，从式(2-53)类型的一个运动方程出发对每一能带内跃迁 $h\omega_k$(其中 k 为固体中的波矢量)发展了模型(Boswarva 等，1962；Kolodziejczak 等，1962；

Mavroides，1972；Piller，1972）。估算唯象谐振子的长度，当然需要应用微扰论。对于简单能带和在长波极限中，这种近似是有用的；但对于更普遍情况，这个模型就太简单了。

2.2.2.3　能带内跃迁的经典模型

经典理论更适合描述自由载流子的磁光性质。在从式(2-53)类型的一个方程出发，但略去回复力项 fr，并用有效质量 m^* 代替电子质量 m。对复合电函数 $\bar{\varepsilon}_{+}$，有

$$\bar{\varepsilon}_{\pm} = 1 + \frac{Ne^2}{m^* \omega \varepsilon_0 (-\omega \pm \omega_c + i\gamma)} \tag{2-58}$$

它的实部为

$$\varepsilon_{1\pm} = 1 + \frac{Ne^2(-\omega \pm \omega_c)}{m^* \omega \varepsilon_0 [(-\omega \pm \omega_c)^2 + \gamma^2]} \tag{2-59}$$

利用式(2-28)计算法拉第旋转：

$$\theta_F = \frac{l_0 N e^2 \omega_c}{2cnm^* \varepsilon_0} \cdot \frac{\omega_c^2 - \omega^2 + \gamma^2}{[(\omega + \omega_c)^2 + \gamma^2][(-\omega + \omega_c)^2 + \gamma^2]} \tag{2-60}$$

• p.160 •

对于大于回旋频率(对 10T，$h\omega \approx 1$meV)的频率，法拉第旋转变成：

$$\theta_F = \frac{l_0 N e^2 \omega_c}{2cnm^* \varepsilon_0} \frac{(-\omega^2 + \gamma^2)}{(\omega^2 + \gamma^2)^2} \tag{2-61}$$

对 $\omega \gg \gamma$，这一方程表示在自由载流子情况熟知的 θ_F 与 ω^{-2} 或(λ^2)的比例性。这与束缚电子的法拉第旋转在低频端的频率关系相反，这种频率关系按照式(2-57)与 ω^2 成正比。这种不同的频率关系已经广泛地应用于分离掺杂半导体中能带间和能带内的贡献，例如 Si，Ge，铟和镓的磷族化合物和锌、镉的硫族化合物等(可参考 Amzallag，1970 和 Madelung，1962 的综述)，以及加 EuO 的磁性半导体(Schoenes 和 Wachter，1974)。在后一研究中，作者还确定了无外磁场情况下自由载流子的介电函数的吸收和色散部分。在式(2-59)中令 $\omega_c = 0$ 和调出能带内跃迁对 ε_1，ε_{opt}的贡献，推出：

$$\varepsilon_2 = Ne^2\gamma / m^* \omega \varepsilon_0 (\omega^2 + \gamma^2) \tag{2-62}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{opt} - Ne^2 / m^* \varepsilon_0 (\omega^2 + \gamma^2) \tag{2-63}$$

式(2-61)到(2-63)组成一个具有三个未知量 N，m^* 和 γ 的三方程系统。当在这些方程中代入不同关系时($\omega_c = eB/m^*$)，这个系统可以求解，因此，可以从专有的光和磁光测量中完整地确定有自由载流子的输运性质。

可以推导出自由载流子的反射谱的另一个有趣的关系。如果忽略式(2-63)中的衰减项，并引入等离子频率 $\omega_p = (Ne^2/m^* \varepsilon_0)^{1/2}$，可得：

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{opt} - \omega_p^2 / \omega^2 \tag{2-64}$$

在 $\varepsilon_1 = 1$ 时光反射率为最小，称为等离子最小。发生等离子最小的频率为 ω_{min}，等离子频率可表成：

$$\omega_p^2 = (\omega_{opt} - 1)\omega_{min}^2 \tag{2-65}$$

在有外磁场时，等离子最小发生移动，它的频率关系依赖于圆偏振波的旋转性。从式(2-59)和(2-63)导出：

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{opt} + \omega_p^2 / (\pm \omega_c - \omega_{min\pm})\omega_{min\pm} \tag{2-66}$$

将式(2-65)代入式(2-66),可以得到关于在外场中等离子最小的二次方程,它的解是

$$\omega_{\min\pm1,2.}=[\pm\omega_c\pm(\omega_c^2+4\omega_{\min}^2)^{1/2}]/2 \tag{2-67}$$

在 $4\omega_{\min}^2\gg\omega_c^2$ 极限下,正数解为

$$\omega_{\min\mp}\approx\omega_{\min}\pm\omega_c/2 \tag{2-68}$$

· p. 161 ·

式(2-68)表明:等离子最小对右旋和左旋圆偏振波的劈裂,直接给出回旋共振频率,亦即自由载流子的有效质量。如果已知回旋频率,则等离子频率明确决定自由载流子密度。拟合反射曲线比只考虑最小频率好,第三个输运参量即衰减也可推出。这种方法应用于掺杂半导体的一个好例子是 Palik 等人(1962)对 n-型 InSb 的报道。

2.2.2.4 磁有序材料的能带间跃迁

在铁磁体、通常也在亚铁磁体中的磁光信号,要比抗磁材料和顺磁材料中的信号多好几个数量级。在一般外磁场中可产生的极限塞曼劈裂,对观测效应计量说实在是太小了。Hulme(1932)首先建议,可考虑用自旋-轨道相互作用来解释铁磁旋转。自旋-轨道相互作用将电子的动量和自旋耦合起来,提供圆偏振电磁波与材料磁化强度的耦合联系。磁光学的有趣特性是:相关的磁化强度不是样品的净磁化强度,而是光跃迁的初态和末态的自旋极化。自旋-轨道相互作用有两种效应:劈裂某些简并态和修正波函数。考虑前一种效应的作者有 Hulme(1932),Argyres(1955),Bennett 和 Stern(1965)等;处理后一种效应的有 Kittel(1951)。根据 Bennett 和 Stern(1965)以及 Erskine 和 Stern(1973a)的处理,可以将 σ_{xy}的吸收部分写成向上自旋态和向下自旋态的分立贡献之和,亦即忽略自旋倒转的跃迁。对向上自旋态,Erskine 和 Stern(1973a)推出:

$$\sigma_{2xy\uparrow}(\omega)=\frac{\pi e^2}{4\hbar\omega m^2V}\cdot\sum_{\alpha,\beta}\{|\langle\beta\uparrow|\pi^-|\alpha\uparrow\rangle|^2-|\langle\beta\uparrow|\pi^+|\alpha\uparrow\rangle|^2\}\cdot\delta(\omega_{\alpha\beta\uparrow}-\omega) \tag{2-69}$$

其中算符 $\pi^+=\pi_x\pm i\pi_y$ 是动态动量算符的线性组合,而求和是对每个耦合的向上自旋态 $\alpha\uparrow$ 和所有未耦合的向下自旋态 $\beta\downarrow$ 两倍求和。Erskine 和 Stern(1973a)也略去动态动量算符中的自旋-轨道项,并令 $\pi^+=i\omega m(x+iy)$。这种从原子到固体的转换是按求和定则和限制从 a 态到 b 态跃迁总量估算进行的,其中 α,β 是相应的下标。对于联合自旋极化强度:

$$\sigma_j=\frac{n_{\alpha\uparrow}n_{\beta\uparrow}-n_{\alpha\downarrow}n_{\beta\downarrow}}{n_{\alpha\uparrow}n_{\beta\uparrow}+n_{\alpha\downarrow}n_{\beta\downarrow}} \tag{2-70}$$

总量变成:

$$\langle\sigma_{2xy}\rangle=\frac{\pi Ne^2}{4\hbar}\cdot\sum_{\alpha,\beta}[\omega_{\alpha\beta}^-|(x-iy)_{\alpha\beta}|^2-\omega_{\alpha\beta}^+|(x+iy)_{\alpha\beta}|^2]\cdot\sigma_jn_\alpha n_\beta \tag{2-71}$$

其中 $N=1/V$ 为谐振子密度,而 n_α 和 n_β 分别为每个谐振子的占有态和空态。对于较大的能带,对式(2-71)乘自旋-轨道能量与带宽的比率以及交换劈裂与带宽的比率是合适的(Erskine 和 Stern,1973a;Schoenes 1975; Reim 和 Schoenes,1990)。

当利用上述模型来对一些镧系和锕系材料(具有较窄和自旋守恒的 f-d 跃迁)作半定量的解释时,发现对过渡金属很不适用(Reim 和 Schoenes,1990)。对过渡金属,能带是宽

的，总量的概念对于解释磁光谱的结构没有多少帮助。另外，电偶极子和自旋-禁止跃迁则起不可忽略的作用(Wang 和 Callaway，1974；Singh 等，1975)。后两组作者利用式(2-69)的一种修正形式，结合能带计算，计算 Ni(Wang 和 Callaway)和 Fe(Singh 等)的磁光谱。与实验的符合程度对 Fe 是适度的，但对 Ni 稍差，推测是 Ni 有较大的自能项。Smith 等(1982)也利用一种能带结构计算，但在计算 σ_{2xy}时有所不同，结果对 Ni 的符合程度也不太好。近来，实现了对理论的一种改进，证明是很有效的。进行完全相对论的计算，以取代用微扰来处理自旋-轨道劈裂。因此，Daalderop 等(1988)使用一个在完全相对论局域基础的 Hamilton 量，它是用傅里叶拟合步骤得到的。Ebert 等(1988)使用一种相对论的 LMTO(线性糕模轨道)方法的自旋极化方式，描述铁磁过渡金属的电子结构，将自旋-极化效应和相对论效应置于平等地位。剩下的问题是：或者这些复杂计算将导致对复杂系统磁光性质的较好了解；或者有可能预言类似热磁写入应用的权威候选者。

·p. 162·

2.2.2.5 *磁有序材料的能带内跃迁*

金属的一个突出特性是存在自由载流子。这些自由载流子一般在 0 到几 meV 的能量范围内对光电导有大贡献。在铁磁材料中，这些自由载流子对非对角电导率有同等贡献。原则上，一种自旋-极化和相对论的能带结构计算，将是计算磁光谱的能带内部分的理想出发点。但在实际上，对实验数据的解释仍要依靠唯象理论。最广泛使用的理论可能是经 Reim 等(1984a)修正的 Erskine 和 Stern(1973a)的理论。在这个模型中，考虑具有下列形式的电场：

$$\boldsymbol{E}(t) = E_0\delta(t)\hat{\boldsymbol{x}} \tag{2-72}$$

进行电导率的计算，其中 $\hat{x}$ 是 x 方向的单位矢量。这个电场使每个态从它的初始值 $\boldsymbol{k}_0$ 移动到一个新值，再弛豫回到初始值。对这种弛豫时间近似，Erskine 和 Stern(1973a)写成：

$$-\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{k}}{\tau} + \frac{\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{k}}{\tau_s} \tag{2-73}$$

其中 τ 和 τ_s 分别表征正常寿命和螺旋-散射寿命。值得说明的是，τ 和 τ_s 起不同作用。事实上，对式(2-73)积分，对等号右边第一项需要一个具有 $e^{-t/\tau}$形式的表达式，即 τ 为弛豫时间；而对第二项(由于矢量积)需要一个具有自变量 t/τ_s 的周期函数，τ_s 为局期。对式(2-73)求积分，s 沿着 x 方向，而 $\boldsymbol{k}$ 和电流 $\boldsymbol{J}$ 则沿着 y 方向。由傅里叶变换得到电导率的频率函数为

$$\tilde{\sigma}_{xy}(\omega) = \omega_p^2\varepsilon_0\langle\sigma_z\rangle\left[\frac{-\Omega}{\Omega^2+(\gamma+\mathrm{i}\omega)^2} + \frac{|P_0|}{eV_0}\left(1-\frac{\mathrm{i}\omega(\gamma+\mathrm{i}\omega)}{\Omega^2+(\gamma+\mathrm{i}\omega)^2}\right)\right] \tag{2-74}$$

其中 $\Omega=s/\tau_s$，对向上自旋态和向下自旋态有 $s=\pm1$，$\gamma=\tau^{-1}$为衰减项，v_0 为费米速度，$|P_0|$为来自自旋-轨道耦合的每个单胞偶极矩 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k})$的最大值，$\omega_p^2=Ne^2/m^*\varepsilon_0$ 为自由载流子的等离子频率的平方，而$\langle\sigma_z\rangle=(n_\uparrow-n_\downarrow)/(n_\uparrow+n_\downarrow)$为自旋极化。对 σ_{xy}的吸收部分，可得：

·p. 163·

$$\sigma_{2xy}(\omega) = \omega_p^2\varepsilon_0\langle\sigma_z\rangle\cdot\left[\frac{2\gamma\Omega\omega}{(\Omega^2+\gamma^2-\omega^2)^2+4\gamma^2\omega^2} - \frac{|P_0|}{eV_0}\frac{\omega\gamma(\Omega^2+\gamma^2+\omega^2)}{(\Omega^2+\gamma^2-\omega^2)^2+4\gamma^2\omega^2}\right] \tag{2-75}$$

这个方程有两个特点值得注意。第一是两项具有不同符号，第二是不同的频率关系。第一项在形式上相同于经典的 Drude 项：

$$\sigma_{2xy}(\omega) = \omega_p^2\varepsilon_0 \frac{2\gamma\omega_c\omega}{(\omega_c^2 + \gamma^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} \tag{2-76}$$

它是由式(2-58)和式(2-25)，(2-32)推出的。然而，经典公式的回旋共振频率在磁性材料中用螺旋-散射频率代替，而且信号变成与自旋极化成正比。这与霍尔效应情况相似，它对磁性材料一般由正比于磁化强度的反常项所决定。对于 $\omega \gg \Omega, \gamma$、式(2-75)的第一项显示一种 ω^{-3}关系；而第二项变成与 ω^{-1}成正比。因此，对许多磁性材料，在几个 eV 的能量范围内，第二项是主要的，在讨论能带间效应中，人们通常画 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$来掩盖自由载流子的频率关系。然而，我们也见到在 eV 范围内式(2-75)中第一项起主要作用的材料。

2.3 实验概要

进行磁光测量的目标是多方面的，合适的样品可以具有不同形式、形状和性质。因此，用来获得所需信息的技术是多种多样的。这些是感兴趣的，例如在可擦写光盘应用中，通常把它们的磁光测量限制在决定一个或几个激光波长时的旋转和(或)椭圆率。如果测量只要求在室温进行，则所需要的实验装置是很简单的。当把磁光学作为光谱方法使用时，需要在宽频带内进行磁光测量，一般包括使用单色仪，亦即面对测量强度和聚焦问题。为了利用电子结构解释这些数据，还必须决定普通光学常数，至少在同一频段内。通常这些测量在低温进行，这意味着光束应通过不同窗口。这些窗口是通过磁场调节光束的偏振状态得到的。这些窗口引起多次反射，有时还有由于热应力感生双折射带来很多问题。如果材料是外来的或在化学上是不稳定的，将会发生附加问题，例如由于受压样品的坏反射表面或者所需的涂层。

· p. 164 ·

2.3.1 测量技术

法拉第效应或极向克尔效应的完整确定，需要测量旋转和椭圆率。在大多数情况，椭圆率的测量利用 Senarmont 原理转换成一种二级旋转测量(Theocaris 和 Gdoutos，1979)。图解 Senarmont 原理的最简单方法是使用 Poincaré 球(图 2-2)。在这个球上，椭圆偏振光的方位角 ψ(主轴与 x 轴的夹角)画成在球“赤道”面上一个与 x 轴成的 2ψ 角。椭圆率 η 是椭圆的短轴 b 和长轴 a 的比率。定义角度 $\zeta = \mathrm{arc\ tg}\eta$，把它画成在具有给定的 2ψ 的“子午面”上起自赤道的一个角 2ζ。北“半球”和南“半球”分别对应右旋和左旋椭圆偏振光。一个线性移相器的效应，例如一个具有延迟 Δ 的 Soleil-Babinet 补偿器，在 Poincaré 球上用由移相器的快轴和慢轴形成的对轴的一个延迟 Δ 来表示。如果移相器的慢轴和快轴平行于椭圆的两个轴，而且令延迟为 $\lambda/4 = 90°$，则椭圆偏振光转换成线偏振光，与具有原来椭圆率的移相器慢轴成方位角 ζ。因此，测量椭圆率的问题变成下列的问题：在光路中引入一个 $\lambda/4$ 移相器并作适当调整后测量角度的二级问题。

· p. 165 ·

确定一个旋转角度的方法，大致可分成三类(Schoenes，1981)。第一类，通过转动一个

线偏振器(通常是分析器)补偿样品的转动来直接测量角度的大小。作为校正偏振器旋转的指示器,人们现在利用一个检测器和一个放大器,并调零信号。如果光的偏振态是调制的,例如用法拉第调制器或光弹性(压)调制器(Schoenes,1984;Reim,1986),可以使用一个相灵敏探测器来增加灵敏度。如果分析器的横向位置从在强度最小值的两边的某些点处调节决定,则清晰度可得到进一步改善。这种带有步进电机的偏振器和补偿器的计算和控制调节的系统,已设计用来研究磁性超导体在低出 He^3 温度和高达 13T 磁场的磁光克尔谱(Fumagalli 等,1990)。这个装置的简图如图 2-3 所示(Fumagalli,1990)。由于探测器上的强度变化和探测器的不同灵敏度,清晰度多少与光子能量有关。在 1—5eV 范围内,即使光束经过 6 个窗口后,清晰度仍优于 0.01°。

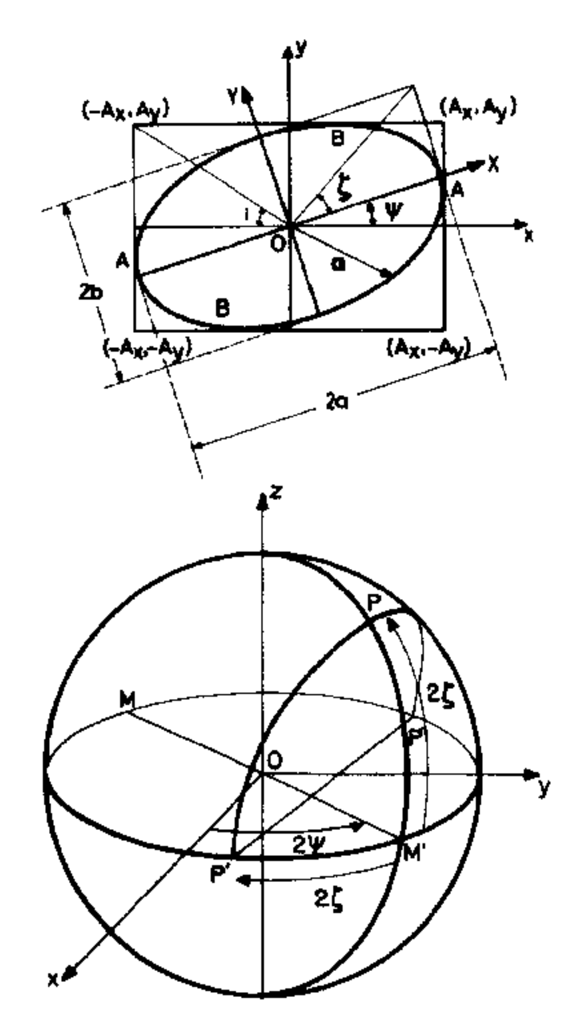


图 2-2 椭圆偏振光(顶部)在 Poincaré 球(下部)上的表示和 Senarmont 原理的图解。使四分之一波板的轴平行于椭圆偏振光的轴,把椭圆偏振光(在 Poincaré 球上用 P 点表示)转换成线偏振光(用 P′点表示)(Theocaris 和 Gdontos,1979)

第二类测量可称为相位法。如果旋转角较大而且满足 0.1°的清晰度,这些方法能够快速确定旋转(Suits,1971;Schoenes,1979)。图 2-4 表示一个示意装置,用于测量铕的硫族化合物薄膜的法拉第旋转的能量、温度和磁场关系(Schoenes,1979)。用这个具有位相输出的锁相放大器在倍频自旋分析器处测量样品和参考光束的位相差(相当于薄膜旋转的两倍)。同时,由锁相放大器的幅值输出确定薄膜的吸收。

• p.166 •

第三类测量称为幅值或强度方法,也使用自旋分析器、法拉第调制器和压电调制器。这些方法与较灵敏角度方法相比,一般更为灵敏和简便。它们的缺点在于:强度的大变化(一般发生在覆盖一个扩展光子能量范围的情况)和测量强度的乱真效应。这些方面的普通原则是:当线偏振光进入对传输方向的方位角为 ψ 的分析器时,探测器上强度与 $\sin^2\psi$ 成正比。如果方位角用法拉第调制器给予 $\phi=\phi_n\sin\Omega t$ 的调制,则分析器后的强度变成:

$$I(t) = I_0\sin^2[\psi + \phi_0\sin\Omega t] \tag{2-77}$$

经过某些代数运算后可得:

$$I(t) = \frac{I_0}{2}\{1 - J_0(2\phi_0)\cos2\psi + 2J_1(2\phi_0)\sin\Omega t\sin2\psi -$$

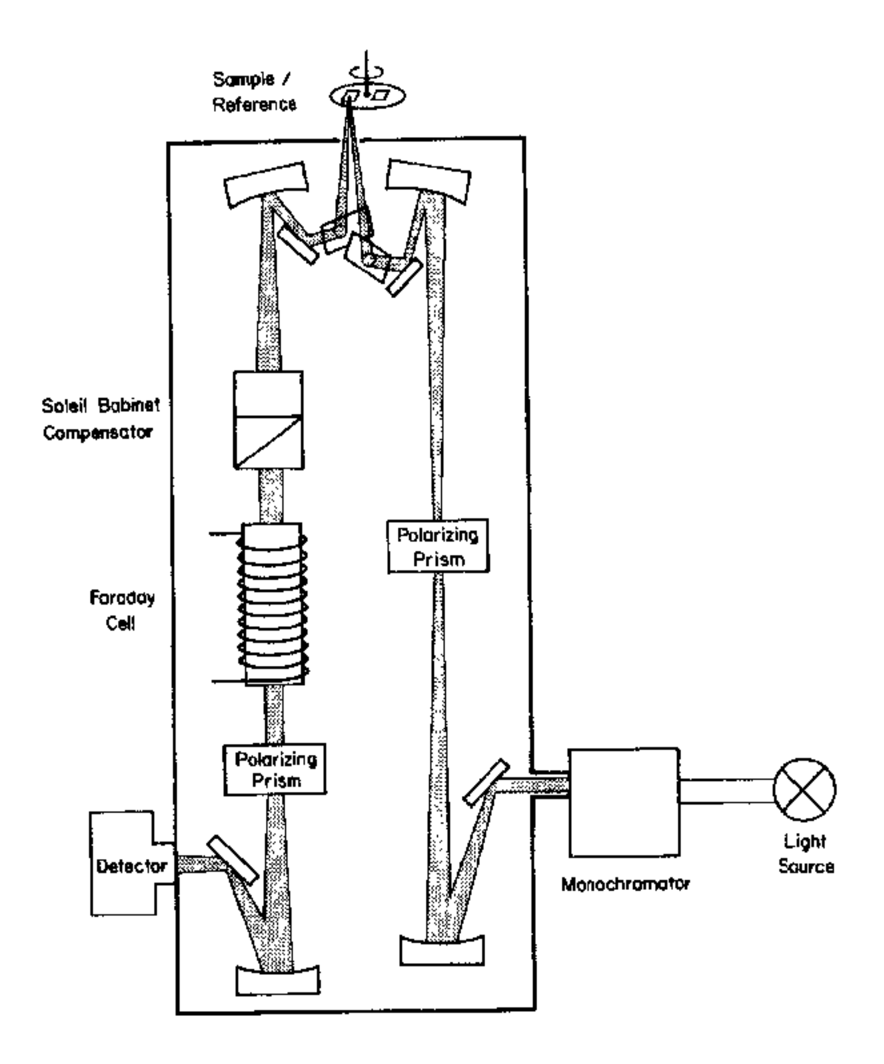


图 2-3 利用计算机控制补偿方法的测量旋转和椭圆率的装置简图

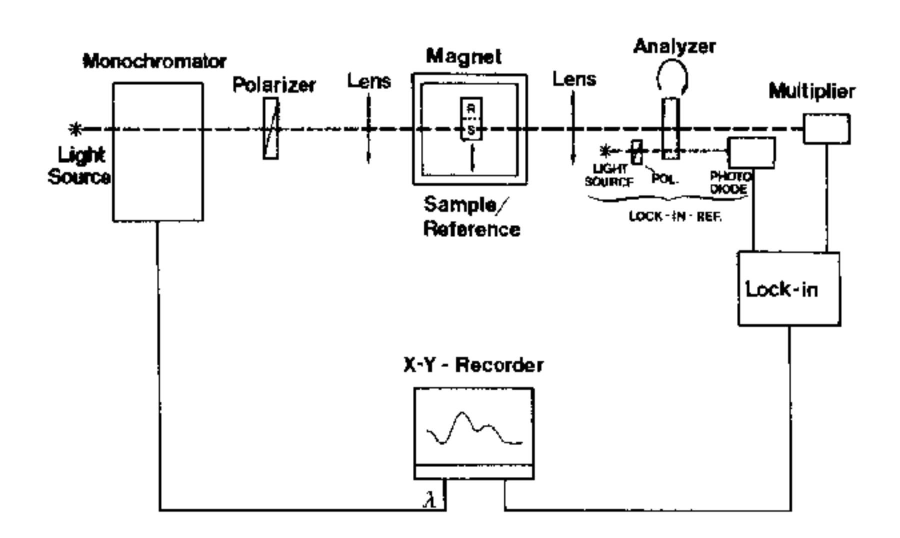


图 2-4 在 x-y 记录仪上记录旋转的光子能量关系的相位法简图

$$-2J_2(2\phi_0)\cos(2\Omega t)\cos 2\psi + \cdots\} \tag{2-78}$$

其中 $J_n(2\phi_0)$ 为 n 阶 Bessel 函数。这个表达式表明，频率为 Ω 的信号与 $\sin 2\psi$ 成正比，而在小旋转时，$\sin 2\psi$ 近似等于 2ψ。

另一个强度方法是使用 Wollaston 棱镜。这个棱镜把入射的线偏振光分为两路互相垂直的线偏振光。如果入射光束是具有沿着 Wollaston 棱镜的光轴的二等分角的线偏振，则劈裂的两个光束具有相等的强度。如果偏振方位角旋转了角度 ψ，两个劈裂光束的强度变成：

• p. 167 •

$$I_{1,2} = I_0\cos^2(45° \pm \psi) \approx \frac{I_0}{2}(1 \pm 2\psi) \tag{2-79}$$

另一个关于读出磁光盘的例子是：操作对每个劈裂光束使一个探测器的系统，并形成两个信号的和值 $I_1+I_2=I_0$ 和差值 $I_1-I_2=\pm 2I_0\psi$。这两个量的比率直接给出 2ψ。一种二级变换包括：在光束通过一个自旋分析器后，重新在同一探测器上组合这两个光束。对一个角频率为 Ω 的自旋分析器，频率为 2Ω 的信号的强度为

$$I(2\Omega) = I_0\psi\cos(2\Omega t) \tag{2-80}$$

要叙述的最后一种强度方法是用于测量动态法拉第（或克尔）旋转（Schoenes，1975）。这种方法（图 2-5）将一个交流磁场 $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{B}_0\sin(\Omega t)$ 直接加到样品上。来自样品的旋转为 $\theta=\theta_0\sin(\Omega t)$，在通过一个对偏振器取向为 45°的分析器后，强度为

$$I = I_0\cos^2(45° - \theta) \tag{2-81}$$

对于小旋转（一般 B_0 只有 0.01T 的数量级），在最低阶的 θ 情况有

$$I = I_0/2 - I_0\theta_0\sin(\Omega t) \tag{2-82}$$

如果用一个选择器或一个振荡膜对入射单色光加以调制（如图 2-5 所示），则 I_0 能在一定的光子能量范围保持恒定，而 $\theta(\omega)$ 直接与频率为 Ω 的锁相放大器输出成正比。除了这种方法的最高灵敏度可以达到 10^{-4} 之外（Schoenes，1975），其他优点是很低的磁场有助

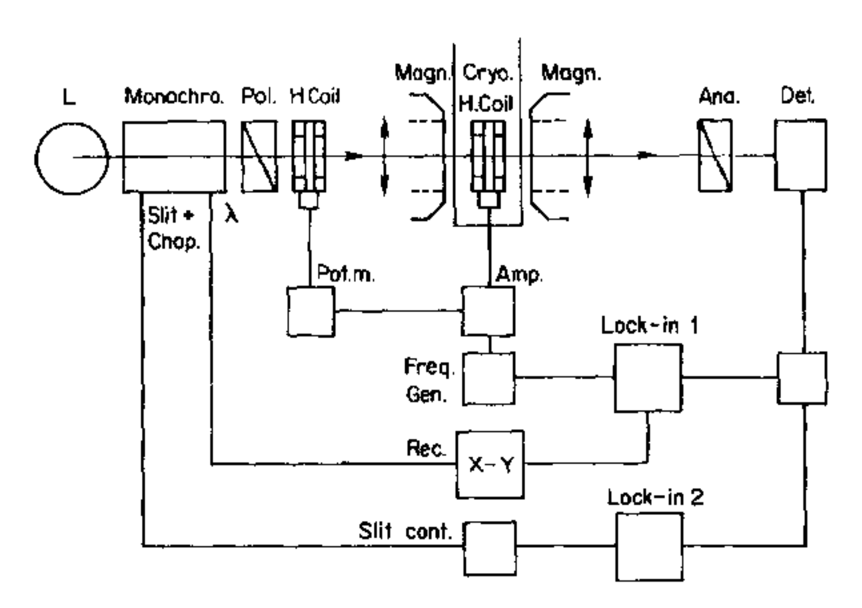


图 2-5 测量动态法拉第旋转的实验装置简图。样品放在 Helmholtz 线圈的间隙中（Schoenes，1975）

于避免不必要的磁相变,以及研究自旋极化的磁场微商作为外加磁场函数的可能性。

2.3.2 样品

• p. 168 •

研究一种材料磁光性质最合适实验方法还与样品形状大有关系。如果能够制备薄膜,则可以选择合适厚度,既透过足够的光,又能作法拉第效应测量。薄膜一般具有光滑表面,亦即有小的光散射、均匀厚度和大的表面积。对于过渡金属稀土的合金,薄膜有实际优势,用溅射或多电子枪蒸镀方法更容易和控制制备。薄膜的缺点是,由于薄膜和基片的不同热收缩和来自腐蚀的大磁化率而经常发生的双折射。要注意下列的可能性:部分的检测光可以是多次反射和旋转的主体。如果吸收低和使用高关联长度的激光器,这是特殊情况。由于在磁光薄膜上面沉积保护层,腐蚀问题是经常要碰到的。然后是由于一个多层膜系统的干涉、吸收和归纳数据而发生的新问题。在这样状况下避免这些困难的最佳途径是就地测量(Erskine 和 Stern,1973a);奇怪的是这种途径对薄膜并不常用。

当然,薄膜也用来作克尔效应测量。先决条件是薄膜够厚不能透过大量的入射光。腐蚀带来问题是类似原因,但比较法拉第效应测量更为严重,因为不能对整个样品的厚度求平均。

在吸收谱范围的法拉第效应测量中,单晶体通常是太厚的。因此,单晶体通常利用克尔效应来研究。如果晶体是容易劈开的,则腐蚀问题可以通过在真空中或在惰性气体中劈开晶体并就地测量加以避免。如果晶体不能被劈开,则可以在光滑清洁表面上沉积一层保护层,人们将面对上述关于涂层膜的问题。单晶体的优点通常是它们的纯度、完整和优良性质,这些体现数据具有高重复性。缺点是单晶体的小尺寸,需要缩小光斑点的尺寸从而造成光强度和分辨率的降低。

对块状多晶体或玻璃样品,进行了大量的磁光测量。一般说,这些样品是不能劈裂开的,利用机械的或电化学的磨光方法制成所需的光滑表面。如果材料在化学上是不稳定的,则腐蚀问题显得比上述两种情况更为严重。即使不要腐蚀,问题可由制备表面引起。电化学磨光可溶解的成分有多有少。机械磨光造成擦伤,这会引起短波的光散射,而且会感生结构的、电子的和磁的相变。对这些变化的权宜之计是一种随后退火,但这冒着样品恶化的新风险。

2.4 非磁性金属和玻璃

2.4.1 非磁性金属

在非磁性金属(通常称为正常金属)中的磁光效应是很小的,只有少量数据。Majorana(1944)显然是测量 Al,Ag,Au,Pt 和 Bi 的克尔效应的第一人。其后,Stern(1964)等、McGroddy(1965)等和 Schnatterly(1969)报道了对相同材料的很高精度的测量。应该指出:Stern(1964)等保留术语“极向磁光克尔效应”用于磁性材料,而“极向反射法拉第效应”的表述则用于正常金属;Schnatterly(1969)称为“磁反射”。图 2-6 从上而下表示由 Schnatterly(1969)得到的蒸镀 Ag,Au 和 Cu 薄膜在 1T 归一化磁场的光谱。利用每一能

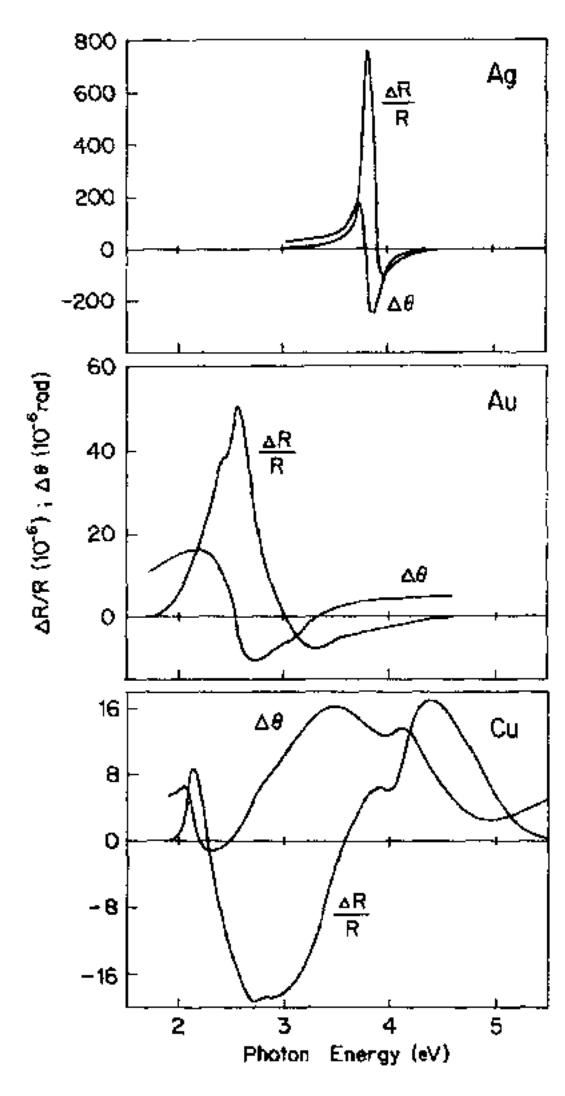


图 2-6　在 1T 的磁场中，惰性金属 Ag，Au 和 Cu 的室温磁反射 $\Delta R/R$ 和位相差 $\Delta\theta$(Schnatterly，1969)

量的 $\Delta R/R$ 测量值和关系式 $\varepsilon_K \approx -\Delta R/4R$［参看式(2-40)］可以计算出椭圆率；而位相差光谱 $\Delta\theta(\omega)=-2\theta_K$ 是 $\Delta R/R$ 谱的 Kramers-Kronig 变换的结果：

• p.169 •

$$\Delta\theta(\omega)=\frac{\omega^2}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{(\Delta R/R)(\omega')}{\omega'(\omega'^2-\omega^2)}\mathrm{d}\omega' \tag{2-83}$$

金的光谱特别是银的光谱具有典型特性。Ehrenreich 和 Philipp(1962)分析了 Ag 和 Cu 的对角光学性质，并指出在低于耦合等离子体频率 $\hbar\omega_p^*=3.8\text{eV}$ 时的 Ag 光学性质能用自由载流子的 Drude 模型来完全描述。关于磁光性质的相应模型已在 2.2.2.3 节叙述，实际上，$\Delta R/R$ 光谱能够由这个理论重现。在约 4eV 处存在较大的偏离，表明有能带间跃迁的贡献(Schnatterly，1969)。金的磁光谱仍然显示自由电子行为的所有特性，但是等离子边缘由于能带间和能带内跃迁的较强谱线重合而显得不太陡峭。因此，Au 的椭圆率曲线的最大值变宽而且比 Ag 的要小十倍；对自由电子模型的拟合，表明一致性很差。在铜中继续这种趋势，磁光谱现在由能带间跃迁所支配。Stern 等(1964)关于铝的数据覆盖从 1.5 至 3eV 的区间。在 1T 时的旋转为 4×10^{-4}度($\equiv 7\times10^{-6}$rad)，并有一个最小值在近 1.9eV。小旋转、高反射率和化学稳定性，使得金和铝很适合作为磁性材料的克尔测量零旋转参考材料。

• p.170 •

2.4.2　玻璃

由于电通讯对法拉第旋转器作为开关和非互易元件的需求，玻璃起着日益重要的作用。玻璃还广泛应用于实验装置中作为法拉第调制器(参看 2.3 节)。除了旋转的大小外，决定一种材料用途的性质是它的透明性。后一种特性是将熔石英广泛用作法拉第元件和压电调制器的立足点。图 2-7 表示 Herasil I 熔石英的法拉第旋转比(Verdet 常数)与光子能量的依赖关系(Schoenes，1971)。对小于 3eV 的能量，含重元素的玻璃有较大的旋转，而且仍然是透明的。作为例子，图 2-7 也包括一种重火石玻璃(Schott SF 59)的数据。这两种材料都具有抗磁线形的正的法拉第旋转(参看 2.2.2.2 节)，但是在 3eV 处，火石玻璃

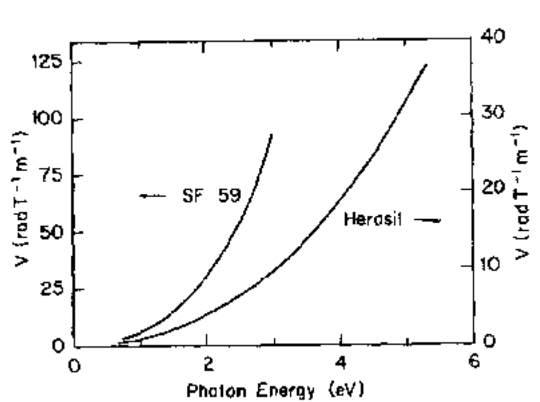


图 2-7　熔石英(Herasil I)和重火石玻璃(Schott SF59)的法拉第旋转率的能量关系

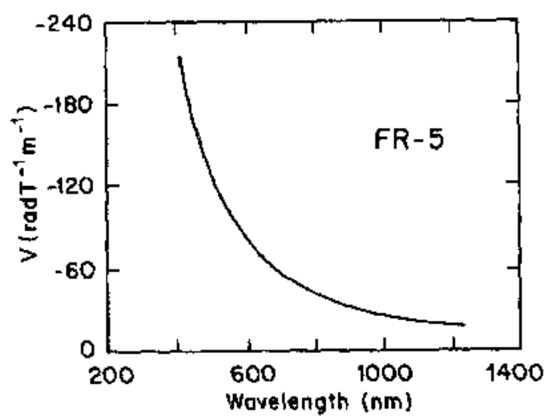


图 2-8　在 300K 用表达式 $K/(\lambda_t^2-\lambda^2)$ 拟合铽硼酸玻璃(Hoya FR-5)的法拉第旋转率的波长关系(Weber,1982)

的旋转比要比石英的大一个数量级。

· p. 171 ·

Weber(1982)研究了大量的镧系玻璃，探讨其用为高功率激光器的隔离器的可能性。图 2-8 表示一种铽硼酸玻璃(Hoya FR-5)室温光谱的拟合曲线，它的拟合表达式为 $K/(\lambda_t^2-\lambda^2)$，相应于式(2-57)的顺磁旋转项。顺磁旋转起支配作用是由于这种玻璃中存在顺磁离子 Tb^{3+}，这为旋转随着温度降低而有强烈增长的观测所证实(Davis 和 Bunch,1984)。另一个非常有效的顺磁镧系离子是 Eu^{2+}。一种成分为 $Eu_{0.14}Si_{0.31}O_{0.55}$ 的玻璃在固定光子能量时法拉第旋转的温度关系(图 2-9)提供了顺磁旋转项居里特性的证据(Schoenes,1979)。尽管这些顺磁玻璃有大的旋转，它们的室温优值 θ_F/K 还是比较重火石玻璃要低，因为吸收系数 K 为 $100m^{-1}$ 量级(Weber,1982)。

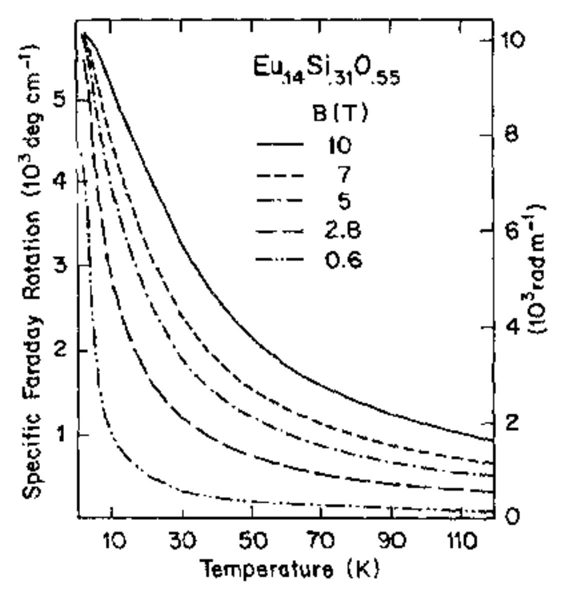


图 2-9　$Eu_{0.14}Si_{0.31}O_{0.55}$ 在 800nm 和不同磁场中单位长度法拉第旋转的温度关系(Schoenes 等,1979)

2.5　过渡元素材料

2.5.1　基本 3d 金属

由于铁磁有序温度高于室温，铁、钴和镍的磁光性质已经研究了 100 年以上。Jaggi 等(1962)收集了 1886 年至 1960 年的法拉第旋转和极向克尔效应数据，以及子午的和赤道的克尔效应数据。制备薄膜的困难和连续的破坏导致报道的法拉第旋转数据有大差异。对铁和钴，在可见光频段和饱和时的平均法拉第旋转率近似为 2×10^5deg/cm$=3.5\times10^5$rad

$\cdot m^{-1}$。对镍，这个值约为一半。

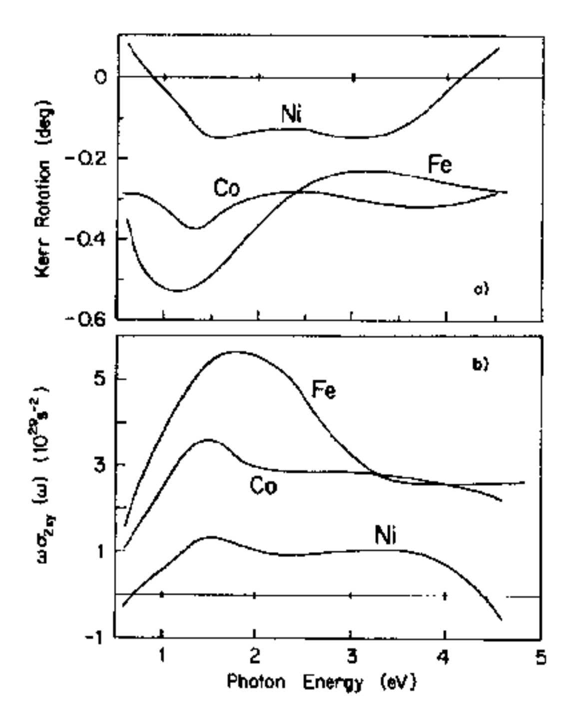


图 2-10 磁饱和的 Fe,Co 和 Ni 的极向克尔旋转(a)和角频率与非对角电导率的吸收部分的乘积(b)(van Engen,1983;Buschow,1988)

Buschow (1988) 比较了 Krinchik 和 Artem'ev (1968)、Clemens 和 Jaumann (1963)、Burkhard 和 Jaumann(1970)以及 van Engen(1983)报道的 Fe、Co 和 Ni 的克尔光谱。他指出：由 Krinchik 和 Artem'ev (1968)与 van Engen(1983)所确定的极向克尔光谱有满意的一致；而由 Jaumann 及其合作者所得的光谱则有明显的差别。由 Choe 等(1987)和 Weller 等(1988)等在溅射膜上得到的最新数据确认由 Krinchik 和 Artem'ev 及 van Engen 发现的光谱关系，虽然可以存在绝对值达 0.1°的误差。图 2-10(a)显示由 Engen(1983)确定 Fe，Co 和 Ni 室温极向克尔效应。旋转大部分是负的，而且在 0.2—4.5eV 的能量范围内具有两个极值。位于 1 和 1.5eV 之间的主极值对 Fe，Co 和 Ni 分别达到 −0.53°，−0.37°和 −0.15°的近似值，它们粗略标明三者材料的相对磁化强度。镍的光谱与其他两种材料有些不同，它在接近 0.9 和 4.1eV 处改变符号；而 Fe 和 Co 的克尔旋转只有在低于 0.3eV 时才会变成正的(Krinchik 和 Artem'ev,1968)。

• p. 172 •

Fe，Co 和 Ni 的赤道克尔效应的光子能量关系也已经被 Burkhard 和 Jaumann (1970)、Voloshinskaya 和 Bolotin(1974)、Krinchik 和 Artem'ev(1968)、Krinchik 和 Nurmukhamedov(1965)以及 Krinchik 和 Nuralieva(1959)等所测量。由于这些数据与入射角有关，因此，不同测量的比较不太简单，一般要求计算介电张量或电导率张量的非对角组元。Krinchik 和合作者根据文献给出的赤道克尔光谱和光学常数，计算出极向克尔旋转。如果考虑光学常数选择的不定性，则符合得很好。

Martin 等(1965)以及 Yoshino 和 Tanaka(1969)测量了 Ni 的纵向克尔效应。与极向克尔效应作直接比较是困难的，但后一组作者断言，变换他们的数据表明，在约 1eV 处改变符号。

在利用电子结构讨论磁光谱时，必须计算光电导。为了掩盖能带内贡献的能量关系，许多作者画出 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$。图 2-10(b)表示这个简图，并显示由 van Engen 数据计算出的 Fe，Co 和 Ni 的相应光谱。Erskine 和 Stern(1973b)从相似的数据断定，低于 0.5eV 时 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$的负号是包含少数自由电子跃迁的特性。加上 Cooper(1965)关于在对称点 L_2 处少数自旋能带间跃迁低能结构假设的理论结果，Erskine 和 Stern 论证：磁光谱预测在 E_F 附近 d 电子有一个负的自旋极化。在 0.5eV 处 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$的符号改变(能带内贡献估计不会对能量有显著改变)，主要是由 0.5eV 低于费米能时从负到正的自旋极化所引起的。对于

Fe 和 Co 的 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$的负部分消失的解释是：当更多的空d 态合适时，p→d 转变的贡献变得更为重要。利用包含自旋-轨道耦合的自洽 LCAO(原子轨道线性组合)计算方法，Wang 和 Callaway(1974)和 Singh 等人(1975)分别计算出 Ni 和 Fe 的对角和非对角电导。对 Fe 的实验磁光结果有更好的一致；图 2-11 表示计算数据(Singh 等，1975)和 Krinchik 和 Artem'ev(1968)的实验数据，这些实验数据与 van Engen(1983)的相似。要说明的是：Erskine 和 Stern(1973b)从 Krinchik 和 Artem'ev(1968)的数据计算 Fe，Co 和 Ni 的 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$有一个因数 π 的错误；Singh 等(1975)在画 Erskine 和 Stern 曲线变换坐标时忽略 Ni 和 Fe 之间有一个因数 5。Fe 的非对角电导率谱在 1.7eV 附近的主峰，是来自布里渊区对称点 N 的向上自旋态的体现。Singh 等试验性地假设：在 E_F 以上，少数自旋 s-p 低能带向少数自旋 d 能带跃迁，推出理论光谱中最小值发生在 5.7eV 近处。值得指出的是：在对角电导率的实验光谱和计算光谱中，主极大值出现在近 2.5eV 处。这种计算假设：这个峰表示在区面附近交换劈裂的 d 状态之间的跃迁。在没有自旋-轨道耦合情况，这种跃迁将被禁止；同样在非对角电导率中，这种跃迁也被强烈排除。理论与实验的符合程度对 Ni 稍欠满意。比较对角电导率表明，峰值位置的差别达 1eV。然而，计算证实：少数自旋态的净优势在低于费米能的 0.5—1eV 的范围内。利用线性糕模轨道方法(Ebert，1989)的自旋极化相对论形式，Singh 等的计算与实验符合得不太好。特别是，它预言在低于 1eV 时具有负的 σ_{2xy}和在近 3eV 处有一个极大值，这两个特性在实验上均没有发现。

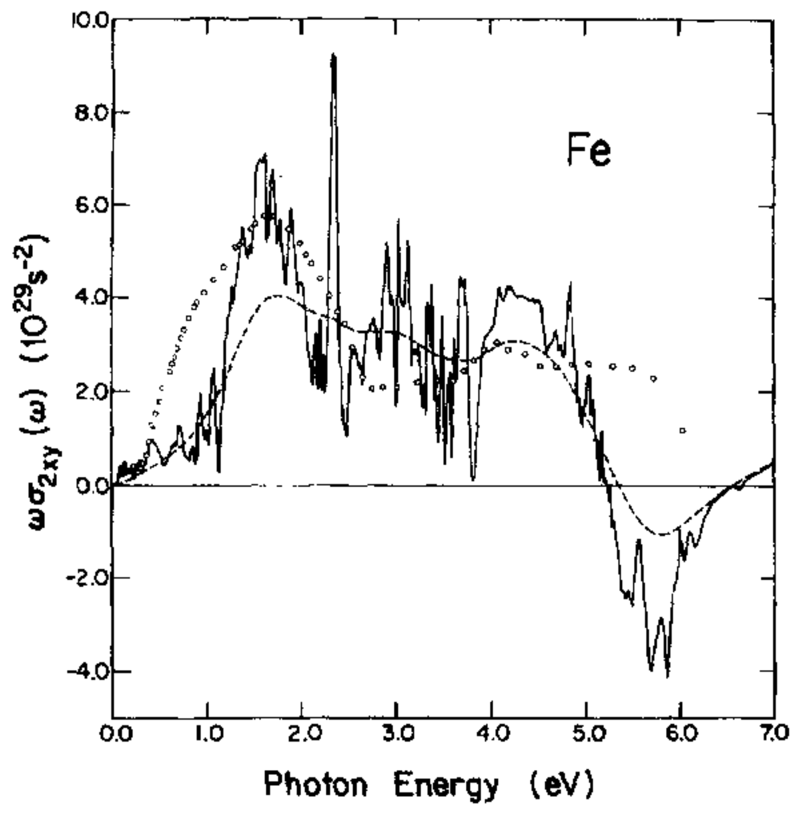


图 2-11 磁饱和 Fe 的角频率与非对角电导率吸收部分乘积的理论光谱和实验光谱的比较。实线：尖锐边线能带间部分的计算；虚线：含有 0.3eV 的唯象阻尼的相同计算；圆圈：Krinchik 和 Artem'ev(1969)的实验点(Singh 等，1975)

· p. 173 ·

2.5.2 含 3d 元素的合金

人们对许多具有 3d 元素的合金进行了研究。在本节中，先讨论 3d 内合金，接着是 3d 元素和其他非磁性元素的合金。在讨论纯的镧系和锕系元素之后，叙述含镧系和锕系元素的合金。含 3d 元素的多层薄膜将在 2.9 节中谈到。

2.5.2.1 3d 内合金

Jaggi 等(1962)收集了一批旧数据，包括具有 Mn，Co 和 Ni 的 Fe 合金、具有 Cr 和 Ni 的 Co 合金的单波长极向克尔数值。更近，Prinz 等(1981)、van Engen 和 Weller 等(1988)研究了 Fe—Co 系合金。Prinz 等(1981)对蒸镀多晶薄膜在两个光子能量 1.1 和 2.0eV 处研究了纵向克尔效应。他们发现单一组元在中等浓度范围的旋转上有一个信号的增长。van Engen(1983)对多晶弧铸样品研究了在 2eV 处的极向克尔效应。他发现在近 50at% Co 时有最大旋转，而饱和磁化强度峰值则处于接近 25at%处。Weller 等(1988)研究了 Fe-Co 合金在 0.5—5eV 范围的极向克尔旋转。它们的克尔光谱如图 2-12 所示，样品是在高真空中用离子溅射法沉积在熔石英基片上的各种多晶薄膜(厚度≈100nm)。可以看出，确实在 2eV 处样品在接近中等浓度时具有最大旋转。然而，旋转峰也有一个能量移动，人们发现样品 $Fe_{0.58}Co_{0.42}$ 具有最高的绝对值。Weller 等人比较了紫外光发射谱仪的克尔光谱和 KKP-CPA（Korringa-Kohn-Rostocker-相干势近似）能带结构计算方法的一种自旋极化型式的结果。从观测光谱的三类相似移动，可以确认：磁光克尔光谱的主峰包含多数 d 态的激发。

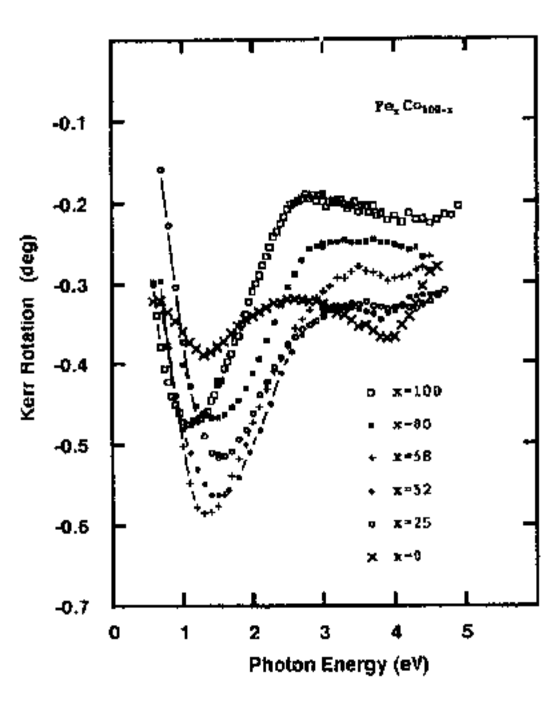


图 2-12 各种多晶体 Fe_xCo_{100-x} 薄膜的室温克尔旋转 (Weller 等，1988)

· p. 174 ·

Yoshino 和 Tanaka (1969) 报道了具有 48—100at%浓度为范围的真空(2×10^{5}Torr)[1]蒸镀 Fe-Ni 膜的纵向克尔旋转光谱。遗憾的是，既没有关于非对角电导率也没有关于极向克尔效应的报道，可对这一动向进行明确的讨论。

Voloshinskaya 和 Fedorov(1973)研究了在 0.07—3eV 范围的 Fe—V 合金的极向的和赤道的克尔效应。正如用非磁性钒代换磁性铁的简单图像所预期的一样，他们观测到随着 V 浓度的增加，极向克尔旋转有一个急剧的减少。对于 0.035at%的最低钒浓度，

1) 1Torr＝1.33322×10²Pa。——译者注

Voloshinskaya 和 Fedorov 报道在近 1eV 处有一个 0.8°的极向克尔旋转，这比其他作者对纯 Fe(参看 § 2.5.1)观测到的旋转要高很多，因此可能有问题。

• p. 175 •

Abe 等(1982)研究了 Co-Cr 合金极向克尔效应和光反射率。对溅射于阳极化处理铝基片的含 21.5at.%Cr 的薄膜，他们在光子能量为 1.5 至 3eV 情况进行旋转和椭圆率测量。椭圆率的绝对值随着能量的增长而连续增加，到 3eV 时达到约 0.05°，而旋转的绝对值则在近 2.2eV 时有一个缓慢的最小，在测量范围的边界处增长至约 0.08°。因此，除 Co 和 Fe 的合金外，两种过渡元素的合金都会导致磁光克尔效应的减少。

2.5.2.2 含非 3d 元素的 Fe 合金

Buschow 等人(1983)研究了 200 多种合金和金属间化合物在室温的极向克尔效应、晶体结构、晶格参量和磁化强度。对所选择的材料，在 0.6—4.4eV 范围测量了旋转，在少数情况下还测量了椭圆率；而对其他材料，用波长为 633nm(1.96eV)和 830nm(1.49eV)的两个激光器测定了旋转。在这 200 种材料中，超过 50 种是 Fe 基的。这些铁基合金包括：与具有 s 和 p 电子的元素如 Al，Ga，Si 和 Ge，与贵金属如 Pd 和 Pt 等的结合。对于后者，测量了克尔旋转谱。这些旋转谱显示，当用 Pd 或 Pt 置换 Fe 时，在低能峰约 1.2eV 附近，谱线形状有较小变化；但有趣的是：在近 4eV 处克尔旋转的增长。Buschow 等人发现，在高于 3.5eV 时，$Fe_{0.5}Pt_{0.5}$的旋转比纯 Fe 的要大。在高能量时的这种增长被归结为 4d(Pd)和 5d(Pt)电子的贡献，在 Pt 中较大的自旋-轨道相互作用，使得在熔合 Pt 时比熔合 Pd 有更大效应。Brändle 等(1991b)试图通过研究 Pd-高浓度区间来阐明 Pd 的贡献。$Pd_{0.94}Fe_{0.06}$的一种离子束溅射薄膜的克尔旋转和椭圆率谱如图 2-13 所示。在这种薄膜中的 Pd 原子载有 $0.3\mu_B$ 的磁矩，按照 Cable 等(1965)的研究，这是由与 Fe 或 Co 的交换作用能够感生的最大磁矩。因为低 Fe 浓度，居里温度低于室温，所以测量在 15K 的 2.1T 的磁场中进行。相对于 Fe 的光谱[图 2-10(a)]的差别是明显的。在低能量时，旋转是正的，而且 θ_K 的主峰在近 3.8eV 处发生。图 2-14 表明同一薄膜的非对角电导率，外推 σ_{1xy}到零能量的霍尔值，以及由这个 σ_{1xy}光谱的 Kramers-Kronig 交换求得 $\sigma_{2xy}(\omega)$低能量部分。观测到在低能量时的一个大的负贡献，一个过 1.8eV 处的零点，以及近

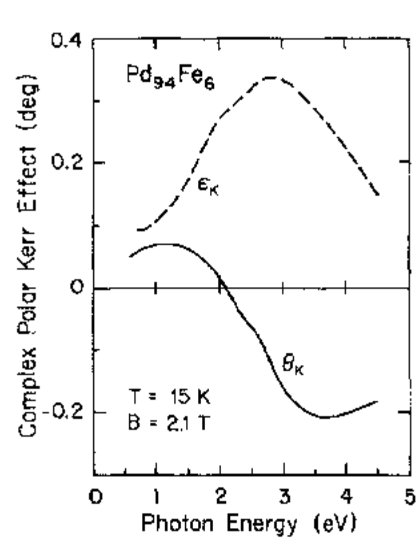


图 2-13 在 $T = 15K$ 和 2.1T 外磁场中 $Pd_{0.94}Fe_{0.06}$薄膜的克尔旋转和椭圆率
(Brändle 等，1991b)

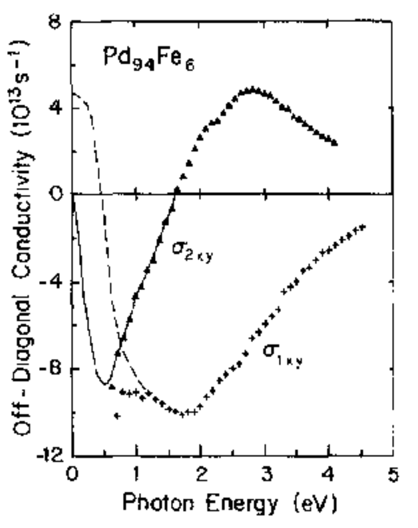


图 2-14 根据图 2-13 的数据和光学常数计算的 $Pd_{0.94}Fe_{0.06}$的非对角电导率
(Brändle 等，1991b)

3eV 处的正的最大值。如果将这个光谱乘 ω 以掩盖自由载流子的能量关系，则后一最大值移到较高能量处。要解释这些数据，人们必须记住：已知在纯 Pd 金属的 d 能带中，每个 Pb 原子具有≈0.36 空位。如果一个具有简单的抛物状态密度的能带有十分之几电子伏特的交换劈裂 E_{exch}，而且 $\Delta E \gg E_{exch}$，则一个刚性能带模型将导致下列结果：少数自旋态在 E_F 处的主导作用；在(E_F-$\Delta E/2$)附近的向上自旋态和同下自旋态的相等密度；以及近(E_F-$3\Delta E/2$)处的自旋极化最大值。如果忽略最后的态效应，则 $\sigma_{2xy}(\omega)$可直接用具有 $\Delta E=4-5$eV 的这种模型来解释。

• p. 176 •

2.5.2.3 含非 3d 元素的 Co 合金

Buschow 等(1983)的综合研究还包括多于 50 种的钴基材料，发现除了含 Pt 的合金外，在所有情况的旋转都比纯 Co 的要减少。考虑到 Co 的置换使磁化强度减少更为快速，在某些情况下用磁化强度归一化的旋转会增加。这就完美地证实：当所考虑的材料的克尔旋转在大多数情况下与磁化强度或次晶格磁化强度成正比时，关系克尔效应绝对值和磁化强度的系数，与电子结构有关，因此也与材料特性有关。

因为大多数二元 Co 系统在较高的 Co 浓度已经有化合物形成，因此固溶体通常只有在一个极限浓度范围中才可形成。例外的是 Co-Pt 系统和 Co-Pb 系统。图 2-15 表示 Buschow 等(1983)对后一系统的数据。可以观察到近 1.3eV 的低能量峰的缩减粗略地与钴的稀释成比例。然而在近 4eV 处这种结构几乎保持不变，而且在 $Pd_{0.5}Co_{0.5}$的光谱中变成主结构。在用 Pt 置换时发现类似的特性；而用 Ga 置换则导致一个强烈的抑制，甚至对于大的浓度 Ga 在 4eV 以上出现符号反转。与含 Pd 和 Pt 的 Fe 合金一样，假设这种 4eV 结构包括惰性金属的多数 d 电子的跃迁。这种观点为离子束溅射的 Pt-Co 膜的新近研究所证实，Weller 等(1991)还计算了它们的 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$，并发现在 $Pt_{0.37}Co_{0.27}$中，近 4eV 处的峰值与近 1.3eV 处的峰一样大。Co 与惰性金属 Pd 和 Pt 的组合，还有与 Cu，Ag 和金的组合，近年来在形成多层膜中得到很大注意。这些数据将在 2.9 节中讨论，特别侧重应用方面。

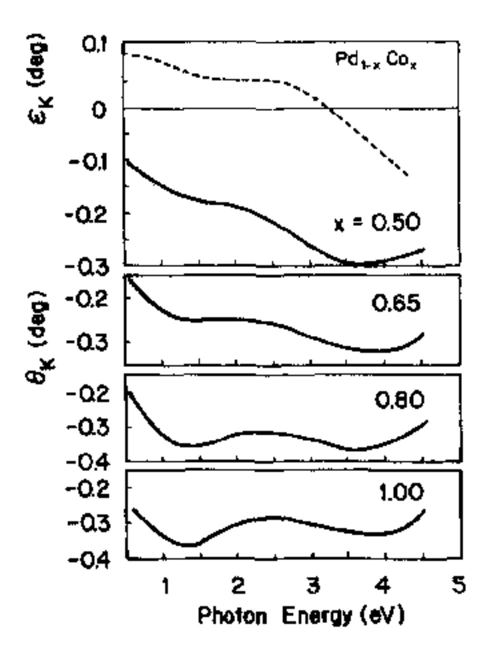


图 2-15 一些 $Pd_{1-x}Co_x$ 合金和化合物的室温克尔旋转光谱，还显示 PdCo 的克尔椭圆率(虚线)(Buschow 等，1983)

• p. 177 •

2.5.2.4 含非 3d 元素的 Ni 合金

在室温时铁磁性的含非磁性元素的 Ni 合金的数目，比起由 Fe 和 Co 所形成的合金要少得多。这反映下列事实：纯镍的 3d 能带是填充较多的，来自合金组元的附加电荷传递进一步降低磁矩。Buschow 等(1983)研究了形式为 $Ni_{0.92}M_{0.08}$ 的合金，其中 M(按面心立方晶格常数(A_1)的增加为序)为 Cu，Al，Si，Ga，Ge，V，Pd，Pt，Nb，Ta，

Au,Sn,In,Ti,W 和 Cr。图 2-16 表示将 Ni 熔合 s,p 金属或Cu 的效应。近 1.5eV 处的低能量峰的形状有边缘性影响;但它的强度随熔合而减少。另一方面,对与 Sn 或 Al 的合金在 3.2eV 处的峰的凹陷性比起与 Cu 的合金的峰要厉害些。相反,与 8at.% Pt 的合金将导致克尔旋转的一个小增长,尤其在高能量段。这种倾向类似于 Fe 和 Co 与惰性金属的合金。Voloshinskaya、Fedorov(1973)和 Voloshinskaya 等(1974)还研究了 Ni 与 Al 和 Pd 的合金,他们利用能量内跃迁分析了低能量数据。假设两组 d 电子并利用式(2-75)中第一项形式的表达式,他们在 0.1—3eV 范围满意地拟合了 $\epsilon_{1xy}(\omega)$ 和 $\epsilon_{2xy}(\omega)$ 光谱。定性能带间模型和定量能带内模型都有大量的参量,因此目前难于判断谁优谁劣。

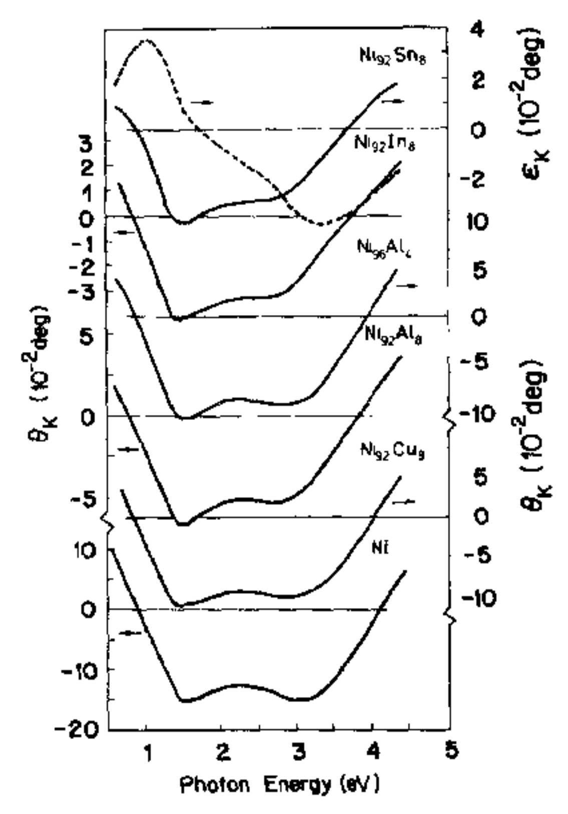


图 2-16 一些 Ni 基合金的室温克尔旋转光谱。还显示 $Ni_{92}Sn_8$ 合金的椭圆率(虚线)(Buschow 等,1983)

2.5.2.5 3d 金属基的非晶态薄膜和合金

• p.178 •

物质无序状态在过去 20 年内引起人们的巨大注意。有关液体金属的电子结构(参看本丛书第 3B 卷第 9 章),或准晶体的对称问题(参看本丛书第 1 卷)和材料工程(材料发展与所需力学、电、磁和热的性质的结合)的基本问题,是这个广阔领域的推动力。在磁光学中,对无序材料也存在双倍兴趣,但从论著数目看,非常集中在非晶态薄膜方面,如应用于热磁写入。据作者所知,至今没有液体金属的磁光数据发表。无序固体可用快速冷却(淬火)方法从液相或气相来制备。在前一种情况,通常得到自支承的圆片和条带;在后一种情况,则是沉积在基片上的薄膜。这两种方法都能比晶态形成更大量的组成。非晶态薄膜在热磁写入中的最大优点是:不存在晶粒边界从而降低噪声电平。利用极向克尔效应读出一个光盘中磁存储信息的先决条件是,存在垂直磁各向异性。这种各向异性可产生于某些非晶态磁膜中,推测是由于在生长中存在原子短程序(参看 2.8.2 节)。稀土过渡金属合金显示特别合适的各向异性性质,并将在纯稀土金属和化合物之后加以讨论。

Afonso 等(1980)报道了在 1.2—5eV 能量范围内非晶态 $Fe_xSi_{1-x}(x=0.64-0.80)$ 的横向磁光克尔效应。他们还将薄膜在 500℃真空退火,并再测量克尔效应。Afonso 等报道下列奇怪的结果:非晶态薄膜具有比退火的晶态薄膜还要大的旋转,并推测在非晶态中某些轨道冻结的解除将导致自旋-轨道耦合的增加,因而导致较大的克尔效应。与这些数据明显相反的是 Ray 和 Tauc(1980)关于液态淬火金属玻璃 $Fe_{0.8}B_{0.2}$ 的结果。这些作者还测量了横向[等于图 2-1(b)中的赤道的]克尔效应和光学折射率,以便计算 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$ 并与 Erskine 和 Stern(1973b)报道的纯 Fe 相应光谱作比较。Ray 和 Tauc 说明光谱在形状方

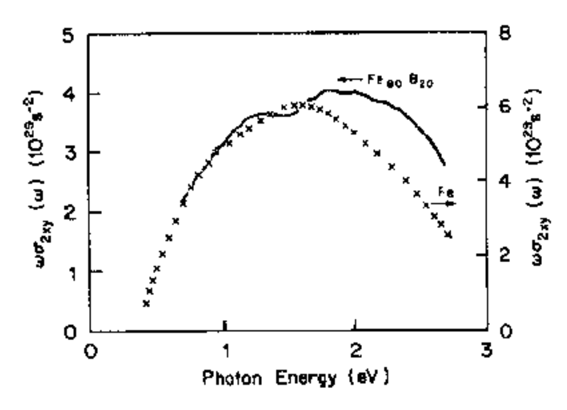


图 2-17 金属玻璃 $Fe_{0.8}B_{0.2}$(依照 Ray 和 Tauc,1980)和 Fe 的角频率与非对角电导率吸收部分的乘积

面的相似性,但是他们的数值比较 Erskine 和 Stern 关于 Fe 的数据要减少一个因子 5,这大大超过磁化强度约 25%的减少。对这种差异的解释是:在 Erskine 和 Stern 的计算中的错误因子 π(参看 § 2.5.1)。图 2-17 表示 $Fe_{0.8}B_{0.2}$的结果与修正的 Fe 数据的比较。研究 Fe-B 系统的还有 Buschow 和 van Engen (1981a) 和 Katayama 和 Hasegawa(1982)。前一组作者测量 Fe 浓度范围为 40 至 100at. %的蒸发沉积薄膜的极向克尔效应。在 1.95eV(He-Ne 激光器,波长 633nm)时,Buschow 和 van Engen 对空气入射光和基片入射光,分别在 Fe 浓度为 70 和 80at. %时观察到最大值。这些旋转值比较晶体 Fe 在同能量时要稍高一些。由于 Buschow 和 van Engen 并没有测量整个光谱,因此不能确定在一个波长的较大值是由于峰值的移动还是磁光活性的增长。然而,它表明 Fe_xSi_{1-x}的非晶态和晶态的磁光性质的变化是小的,这与 Katayama 和 Hasegawa (1982)的发现一致。

• p. 179 •

Afonso 等(1981)还研究了非晶态 Co_xSi_{1-x}薄膜。与 Fe_xSi_{1-x}相反,Afonso 等观测到的横向克尔效应比较 Krinchik 和 Artem'ev(1968)对晶态 Co 报道要小。这种差别随着 Co 被 Si 的置换的增长而增加,而且结构被冲掉。Buschow 和 van Engen(1981b,c)研究了 Co 与 B 和 Co 与 Mg 的合金。发现硼的置换引起的克尔效应的减少比镁的置换的要快些,这至少与磁化强度的变化在定性上是一致的。

2.5.3 过渡元素化合物

含过渡元素的化合物大量存在,从金属间化合物到离子化合物。含过渡元素的金属间化合物的磁光性质已经由 Buschow(1988)作了详细的评述。它们的磁光特性通常与含相同元素的合金相似。在这些情况下,我将不重复讨论,但请读者参考上一小节和 Buschow 上述评述。在少数情况,例如 Heusler 合金,磁光性质显著不同,对这些化合物将会详细叙述。较多的离子化合物,甚至当它们是金属性的,表现出新的特征;物质对称的特性和要求包含晶场效应的解释。考虑叙述次序,优先说明按照成分中数目承担有序的磁性元素。头三个过渡元素是 Sc,Ti 和 V。尽管少量的 Ti 和 V 的化合物是磁有序的,而且某些 V 的化合物,例如 VAu_4(Adachi 等,1980),VPt_3(Jesser 等,1981),$BaVS_{3-x}$(Massenet 等,1978)和 $K_5V_3F_{14}$(Cros 等,1977)甚至显示铁磁有序或亚磁有序,但磁光数据仍然是这些材料的量度[例如参看 Boudewijn 和 Haas(1980)关于 VI_2 的磁圆二向色性数据],下节从 Cr 的化合物开始叙述。

• p. 180 •

2.5.3.1 Cr 化合物

最简单的铁磁的 Cr 化合物是 CrTe。它以六角的 NiAs 结构结晶，T_C 为 61℃，它的磁化易轴沿六角的 c-轴(Mayer，1958)。Comstock 和 Lissberger(1970)用连续电子束蒸镀 Cr-Te-Cr 在裂开云母基片上，制备了 CrTe 薄膜。这些作者测量了 0.5－2.5eV 之间的吸收系数和 1.2—2.3eV 之间的法拉第旋转。在所研究的能量范围内，吸收系数随能量的减少而单调地从 $2\times10^5cm^{-1}$减至 $0.7\times10^5cm^{-1}$，法拉第旋转从 $0.5\times10^5deg\cdot cm^{-1}(\equiv0.87\times10^5rad\cdot m^{-1})$减少到约 $0.4\times10^5deg\cdot cm^{-1}(\equiv0.70\times10^5rad\cdot m^{-1})$。法拉第旋转比在 Fe 和 Co 中要小(2.5.1 节)，相差因数近似为 4；但 Comstock 和 Lissberger 指出他们的薄膜磁化强度也比对块状单晶体所报道的 $206\times10^3A\cdot m^{-1}$小个因数 2.5。

Atkinson(1977)制备了具有单斜结构的 Cr_3Te_4 薄膜。他利用椭圆对称和纵向的克尔效应测量，在光子能量为 2—3.1eV 范围确定了对角和非对角介电张量元素。据报道，纵向克尔效应导致的信号噪声比要比 MnBi 中法拉第效应的要少一个因数 50，但是比 CrTe 中的要更坏些。

与上述的金属 Cr 化合物相反，$CrCl_3$，$CrBr_3$ 和 CrI_3 是绝缘体。$CrCl_3$ 和 $CrBr_3$ 分别在 238 和 400K 时具有 CrI_3 型的六角结构(Morosin 和 Narath，1964；Hulliger，1976)。在室温，CrI_3 以 $AlCl_3$ 一型结构结晶，$CrCl_3$ 和 $CrBr_3$ 在它们的结构相变之上也有 $AlCl_3$ 的结构类型(Hulliger，1976)。$CrBr_3$ 是第一个发现的铁磁绝缘体(Tsubokawa，1960)。它的 T_C 等于 32.5K，而 CrI_3 的 $T_C=68K$。$CrCl_3$ 在零磁场中反铁磁有序，$T_N=16.8K$。然而，小磁场对类似铁磁方式中的自旋取向是有效的。Dillon 等(1966)对三种卤化物的晶体薄板测量了光吸收和法拉第旋转。图 2-18 重现这些数据。能量区间的高能量边是以标志能带间吸收的大吸收为界。这个边缘从 $CrCl_3$ 的高于 3eV 移动到 CrI_3 的 1.3eV。在边界处，磁饱和的法拉第旋转在 $CrBr_3$ 达到 $5\times10^5deg\cdot cm^{-1}(8.7\times10^5rad\cdot m^{-1})$程度的数值，预期它在高能量段会进一步增加。低于能带间吸收边缘，Dillon 等在氯化物和溴化物中观察到两个弱跃迁，它们表征 Cr^{3+}的能带内 $3d^3$ 过渡。铬离子被由卤素离子组成的一个近似规则的八面体所围绕。在晶场表达式中起主要作用的项是立方项，其次的是三角项。用晶场模型拟合光谱的实验数据，给出$^4A_2\rightarrow{}^4T_2$ 和$^4A_2\rightarrow{}^4T_1$ 跃迁的两个峰的说明。Pedroli 等(1975)的较近数据确认了这些说明。Dillon 等(1966)也发展了一个分子-轨道模型，用以解释在 $CrBr_3$ 的吸收边沿观察到的圆二向色性，这归结为从一个价能带轨道向一个 e_g^* 轨道的电荷传递跃迁。图 2-19 表示 Jung(1965)在基本吸收区测量的 $CrBr_3$ 在 1.5K 的极向

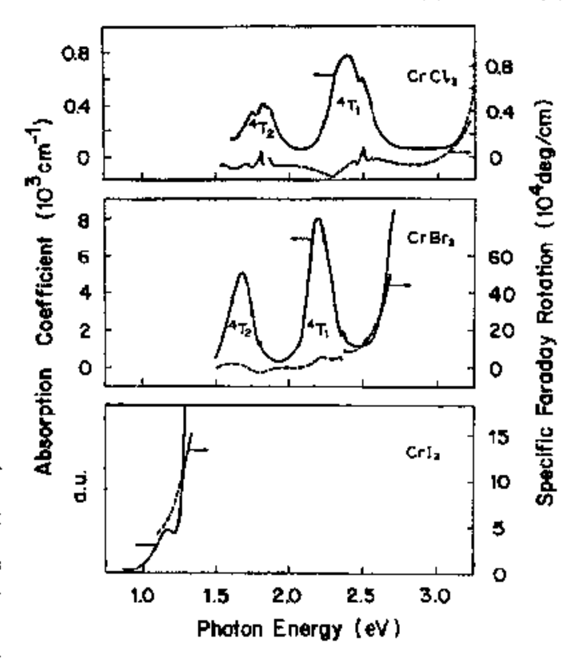


图 2-18 $CrCl_3$，$CrBr_3$ 和 CrI_3 在 1.5K 和饱和磁场时弱吸收区单位长度的吸收系数和法拉第旋转(Dillon 等，1966)

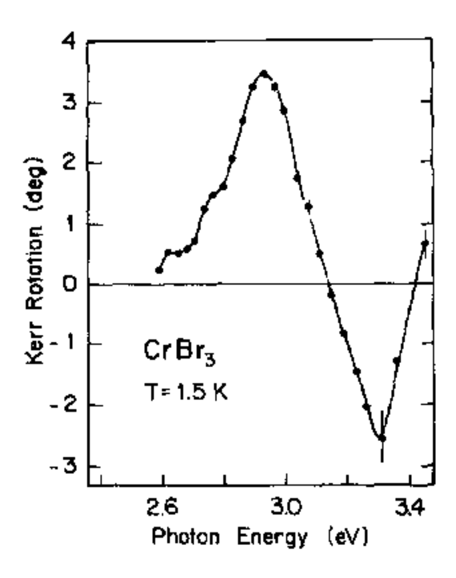


图 2-19 磁饱和的 $CrBr_3$ 在基本吸收区的极向克尔旋转(Jung,1865)

克尔旋转。最大旋转等于在 2.9eV 时的 3.5°,并有一个二级的负极值在 3.3eV 的−2.5°。前一个峰表征一个电子从 Br^- 的一个 4pπ 型轨道传递到 3dCr^{3+} 轨道;而后一个峰推测是相应于从 4pσ 型轨道到相同 Cr 最终态的传递。Borghesi 等(1981)在能量 2.5—4eV 范围内对 $CrBr_3$ 进行了热反射测量。他们发现:主调制机构是在顺磁温度区间的电子-光子相互作用和在铁磁相的交换相互作用。

· p. 181 ·

CrO_2 是一种在工业技术上十分重要的材料,在磁记录中以针状粉末形式使用。它以金红石(TiO_2)型四方结构结晶,并在 390K 时铁磁有序。Chamberland(1977)写了一篇关于 CrO_2 的制备和物理化学性质的综合评论。如他所说,长度超过 10 至 70μm 的单晶体只能在超高压强和高温情况下生长。这就限制了研究的范围,在报道结果之间的一致性方面,留下许多关子这种化合物电子结构的值得争论的问题。Chase(1974)测量了生长在金红石基片的 CrO_2 取向薄膜在 0.1—6eV 范围的光反射性。他发现一种具有$\hbar \cdot \omega_P \approx 2$eV 的金属特性。假设每个 Pr 有一个自由载流子,这个去耦等离子频率为 $m^* = 10$m。对单晶体的电阻率测量表明在室温时数值低达 $1.4\times10^{-6}\Omega\cdot$m(Chamberland),这确认了在 E_F 处有大浓度载流子存在。另一方面,磁化强度测量(Siratori 和 Iida,1960;Flippen,1963)表明有序磁矩为 $2\mu_B$,这表征 3d 电子的局域特性。

研究这个问题的一种方法是利用 Goodenough(1965,1971)的模型,如图 2-20 所示。图的左边由下而上是 Cr^{4+} 的 3d,4s 和 4p 态;图的右边是 O^{2-} 的 2s2p 态。八面体晶场将 3d 态劈裂为低位态 t_{2g}和高位态 e_g。因为结构是四方的,t_{2g}态进一步由晶场的斜方分量劈裂为一个 $t_{2g/\!/}$ 轨道和两个准简并 $t_{2g\perp}$ 轨道。图 2-20 的中行表示,在加上 d 态的交换劈裂 Δ_{ex}之后由这些原子轨道和分子轨道联合形成的态。18 个分子的电子(6 个来自 Cr 和 12 个来自 O_2)现在从下填充能带。在近费米能处,这个图表示 d$t_{2g\perp}$激发 π^*能带,它是自旋极化和半满的。第二个 d 电子占据局域化的 $t_{2g/\!/}$态,刚好低于狭窄的 π^*能带。因此这种组合的结果是:一种金属由一个在 E_F 的窄能带贡献 $1\mu_B$,和另外一个局域态贡献第二个玻尔磁子而形成有序磁矩。

· p. 182 ·

最近,Schwarz(1986)作了一个自洽自旋-极化能带结构计算,预言 CrO_2 是一种半磁的铁磁体。术语半磁铁磁体是 de Groot 等(1983)第一次对 NiMnSh 引入的。对两种材料的能带结构计算,预言态密度对多数自旋电子是金属的,对少数自旋电子是半导体的。在验证对 CrO_2 这种预言的尝试中,Kämper 等(1987)对多晶 CrO_2 薄膜进行了自旋-分解光电子发射的研究。他们发现:在低于费米能、接近 2eV 处有近 100%的自旋极化;但是由于 E_F 附近的很低强度,他们不能确定从 E_F 到 E_F-2eV 的自旋极化。不管金属电阻率,这种低发射强度可作为“磁性不属于 Stoner-Wohlfarth 能带类型而属子一种局域本性”的证据。

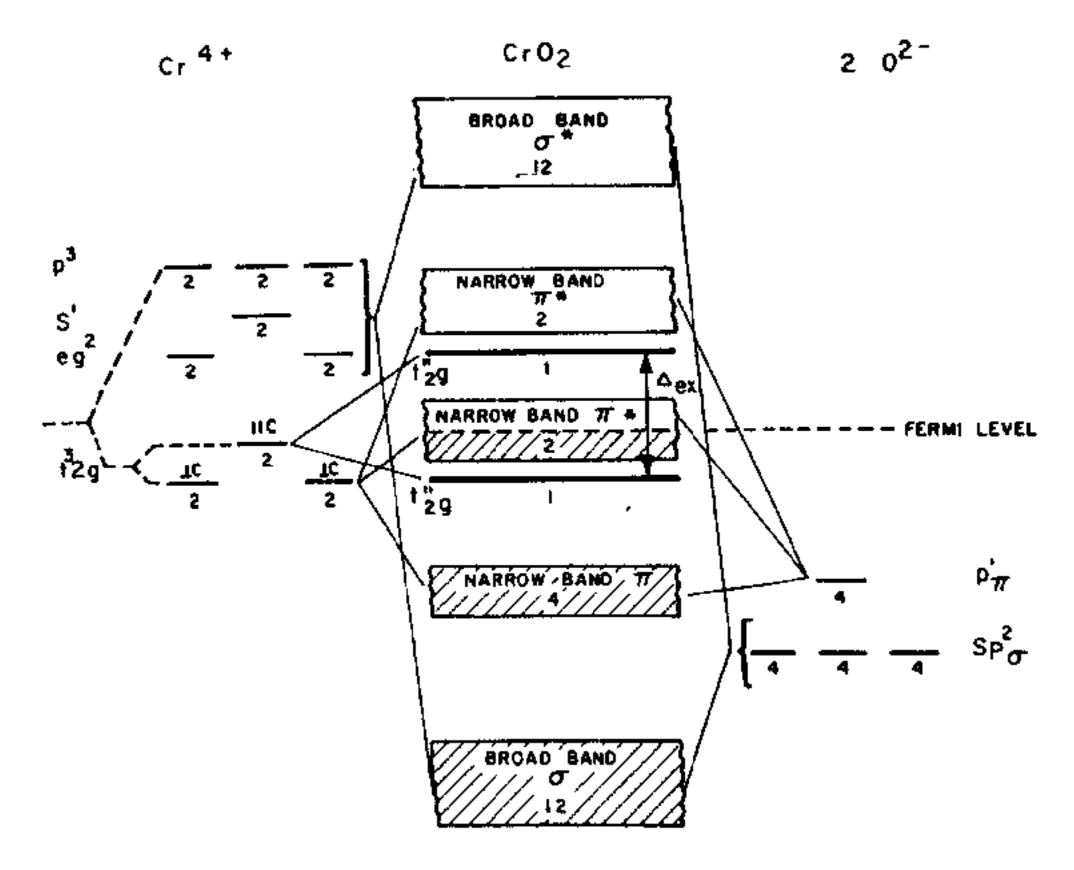


图 2 20 CrO_2 的能级简图(Goodenough,1965;Chamberland,1977)

显然,要解决这个困惑问题需要更多的实验数据。

早在 1969 年就有 Stoffel 公开发表磁光数据。Stoffel(1969)利用真空椭圆计在波长为 400—1000nm 范围内分别测定了光学和磁光的常数 $N=\text{ink}$ 和 $Q=Q_0e^{-iq}$。图 2-21 表示这些光谱在极向克尔旋转和椭圆率光谱的变换(Brändle,1990a)。可以看到椭圆率光谱在近 1.4eV 处有一个达 0.27°的负极值。在这个能量处,旋转强烈地依赖于能量,预期在近 1eV 处达到峰值。对式(2-44)和(2-45)所定义的前因子 A 和 B 的全面研究(Brändle,1990b)表明,在图 2-21 中的极值由于光学常数而增加,但能量位置与 σ_{1xy},σ_{2xy}和 σ_{1xx}中的近似对应,因此与能带间跃迁有关。

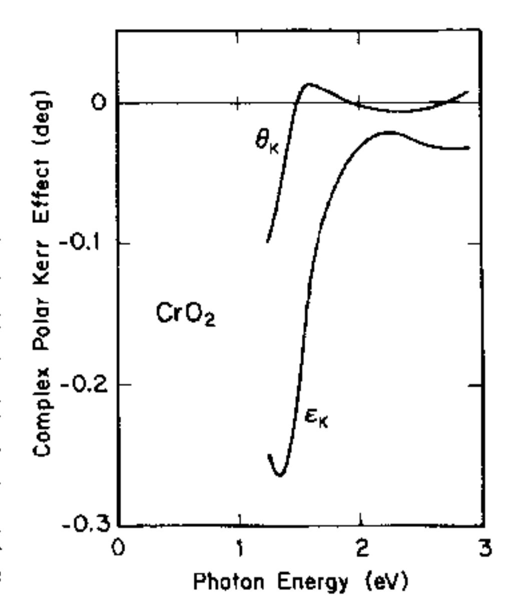


图 2-21 根据 Stoffel(1969)决定的磁光常数计算的 CrO_2 极向克尔旋转和椭圆率。没有给出温度和磁场,但样品可能是饱和的(Brändle,1990a)

• p. 183 •

铬也形成氧化物 Cr_2O_3,它在低于 307K 是具有自旋 3/2 的反铁磁体。Krichevtsov 等

(1988)研究了将电场和磁场加到取向晶体感生的非互易效应。对于磁场，研究的非互易效应对应于法拉第效应。信号很小，在最低温度时达到≈0.05°/kA。根据与磁化率测量作比较，作者推知：观测的旋转反映一个正的抗磁贡献和一个负的顺磁贡献的竞争。

在这些含有磁性过渡元素的三元化合物中，有四大类化合物的磁光性质特别引人注意。它们包括尖晶石、石榴子石、正铁氧体和 Heusler 合金。尖晶石具有一般式 $M_A^{2+}(M_B^{3+})_2X_4$，其中 M_A^{2+} 和 M_B^{3+} 分别为二价和三价的阳离子，而 X 代表硫族元素 O，S，Se 或 Te。在正尖晶石中，二价阳离子 M_A 占据 X 阴离子密集立方的四面体空间(A-位置)，而三价阳离子 M_B 则占据八面体空间(B-位置)。除这些正尖晶石之外，反尖晶石也存在，其中阳离子 M_A 将它的位置与两个 M_B。中的一个位置对换。反尖晶石的最有名代表是磁铁矿 Fe_3O_4≡$Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3-})O_4$[此处原文误为 $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$]。von Philipsborn 和 Treitinger (1980)发表了一个综合结构表，表示元素 M_A，M_B 和 X 的哪些组合以那种结构结晶。铬只能以阳离了 M_B 的角色出现，面阳离子 M_A 可以是 Mg，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Cd 和 Hg。不是所有的硫族元素都能与这些阳离子结合形成尖晶石。因此，锰-铬的组合只有氧化物 $MgCrO_4$，而硫化物是稀有的。铬尖晶石的磁光研究集中在具有铁磁的和半导体的化合物，例如镉和汞的硫化物和硒化物；以及具有高于室温的铁磁有序的金属化合物，例如 $CuCr_2S_4$(T_c=377K)，$CuCr_2Se_4$(T_c=430K)和 $CuCr_2Te_4$(T_c=350K)。后面我们将讨论的第三组化合物，是含有 Co 加 Cr 的尖晶石，因为它们的磁光信号强烈地依赖于形成的元素。

· p. 184 ·

在 20 世纪 60 年代和 70 年代，人们对铁磁半导体很感兴趣；Methfessel 和 Mattis (1968)，Haas(1970)，Wachter(1972)，Kasuya(1972)，Nagaev(1975)和 Nolting(1979)等人对它们的物理性质做了评论，只作一点引证。对这些材料的兴趣在于磁有序对电性和光学性质的强烈影响。作为例子，图 2-22 显示一个的单晶体样品 $CdCr_2S_4$ 在高于和低于 T_c=84.5K 的不同温度时，光密度与光子能量的关系(Harbeke 和 Pincb，1966)。观测到随着温度的降低，吸收边沿向较高光子能量处移动。这一移动在 T_c 附近是最大的，而且在这个温度范围内伴随着边沿形状的变化。$CdCr_2S_4$ 显示吸收边沿向低光子能量的一个交换感生移动(Harbeke 和 Pinch，1966；Busch 等人，1966)，这与本章第 6 节讨论的铕的硫族化合物中的效应相似。Wittekoek 和 Rinzema(1971)研究了 $CdCr_2S_4$ 的法拉第旋转和极向磁光克尔效应。图 2-23 表示在磁化饱和的场中所作的克尔旋转和椭圆率光谱。对这个光谱的讨论，Wittekoek 和 Rinzema(1971)把光谱分为三个能量区间：第一个区间 680～520nm，至少有标以 1，2 和 3 的三个尖锐跃迁发生；其次是范围从

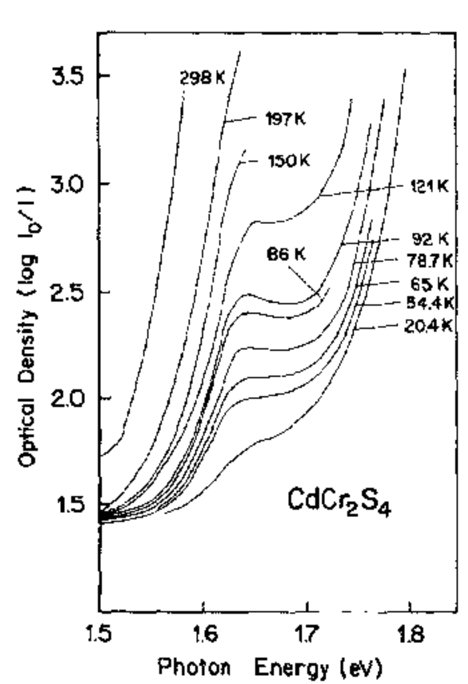


图 2-22 $CdCr_2S_4$ 晶体在高于和低于 T_c=84.5K 的光密度与能量的关系(Harbeke 和 Pinch，1966)

520—420nm 的小磁光活性的区间；最后一个区间是中心在 360nm 的强烈和宽阔的跃迁，在图 2-23 标为 4。跃迁 1 表示随温度降低的红移，这与在 $CdCr_2S_4$ 的吸收测量观测到吸收边沿相反，但与 $CdCr_2Se_4$ 的一般特性符合。由此得出结论：在图 2-22 观测到的吸收边沿是由与其他硫族化合物中吸收边沿的不同过渡引起的，这可能是 Cr^{3+} 离子的一个弱晶场跃迁。对图 2-23 中峰 1 的解释仍然存在争论。Lehmann 等(1971)推测是一个向 F-中心类似态(其中一个硫的空位被一个 Cr 的 4s 电子填充)的跃迁。Goodenough(1969)推测是从交换劈裂的自旋向下价带向 Cr^{2+} 的低自旋 $^3T_{1g}$ 态的跃迁。Haas(1970)偏向于下列模型：由 Cr^{3+} 的 4s 轨道优先形成的导带在能量上低于 Cr^{2+} 的 d 态，而在价带顶部与导带之间发生红移跃迁。在图 2-23 中的峰 2 和 3 分别归结为 $^4A_2 \to {}^4T_2$ 和 $^4A_2 \to {}^4T_1$ 的晶场跃迁(Wittekoek 和 Rinzema，1971)。最后，宽而强的峰 4 则归结为从硫的无键合轨道到铬的反键合 e_g^* 态的一个电荷传递跃迁。

· p. 185 ·

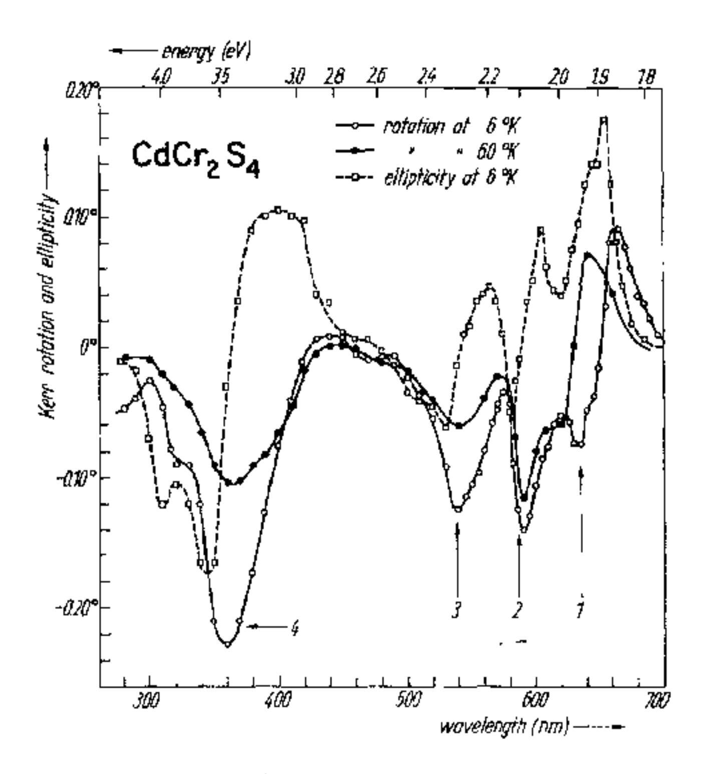
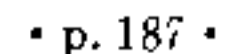


图 2-23 $CdCr_2S_4$ 在 0.5T 磁场中的克尔旋转和椭圆率(Wittekoek 和 Rinzema，1971)

· p. 186 ·

Bongers 等(1969)报道了 $CdCr_2Se_4$ 的磁光极向克尔效应。图 2-24 表示旋转在 4，120 和 140K 和椭圆率在 80K 时的能量关系。$CdCr_2Se_4$ 的居里温度为 130K。它的最大旋转要比在 $CdCr_2S_4$ 中的大一个高于 4 的因数；这归结为 Se-4p 态的自旋-轨道劈裂比 S-3p 态的要大，支持关于 $p \to de_g$ 的假设(Wittekoek 和 Rinzema，1971)。另一方面，Bongers 等(1969)假设这个主峰是 Se-4p 价带向形成 Cr-4s 导带的一个跃迁。在图 2-24 中标为 2 和 3 的结构已由相同作者尝试分别设为 $3d(Cr^{3+}) \to 4s$ 和 $4p(Se) \to 3d(Cr^{2+})$ 的跃迁。量 $\Delta R/R = (R^+ - R^-)/[(R^+ + R^-)/2]$ 称为反射磁圆二向色性，对此，Sato 和 Teranishi(1983)用 $CdCr_2Se_4$ 单晶体，Ahrenkiel 等(1971)用 $CdCr_2S_4$ 和 $CdCr_2Se_4$ 进行了详细研究。



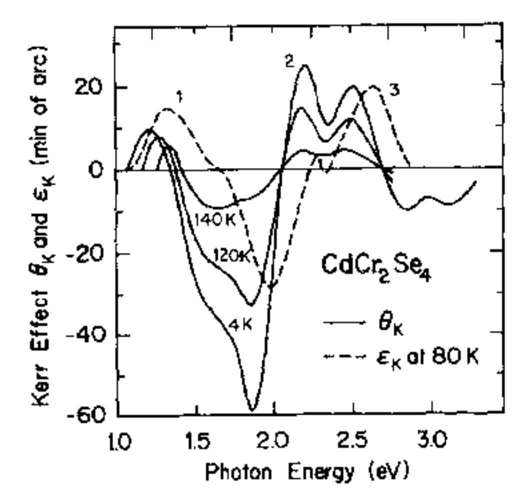


图 2-24 $CdCr_2S_4$ 的克尔旋转和椭圆率。没有指明磁场，但应是 1T 的量级(Bongers 等,1969)

Zvara 等(1979)测量在 0.5 至 12eV 间的光反射率，并利用一个半经验例子模型讨论了结果。Edelman 等(1983)研究了在薄膜中的偏振光吸收，并提出一个借助于 $Cr^{3+}+e^- \rightarrow Cr^{2+}$ 跃迁和能带内 Cr^{3+} 晶场跃迁的解释。Sanford 和 Nettel(1981)利用 Kambara 等(1980)的能带结构计算，将 $CdCr_2Se_4$ 的光铁磁性和它的基态铁磁耦合机理联系起来。

$HgCr_2S_4$ 和 $HgCr_2Se_4$ 是另外两种半导体铬尖晶石，分别在低于 36 和 106K 显示铁磁有序。Harbeke 等(1968)对 $HgCr_2S_4$ 的粉末样品和单晶体样品研究了吸收边沿的位移与温度的函数关系。他们观察到(图 2-25)任一磁性半导体具有 0.36eV 的最大红移，并说明这个位移从顺磁相扩展到铁磁相并在低于 25K 时发生亚磁相。法拉第旋转测量大多数集中在低于绝缘的铬尖晶石吸收边沿的弱能量吸收区域；但对 $CdCr_2Se_4$ 薄膜也在高能量区域进行了测量(Edelman 和 Dustmuradov, 1980)。在红外区，低于吸收边沿区域一般存在两种贡献：一个由铁磁共振引起的波长独立项和一个由高于吸收边沿的电子跃迁引起的以 $(\lambda-\lambda_0)^{-2}$ 变化的分量。当这两个分量在 $CdCr_2Se_4$ 中有大的补偿(Wittekoek 和 Rinzema,1971)时，对 $HgCr_2Se_4$ 在 CO_2 激光器的 10.6μm 线处观测到 1000°cm^{-1}的法拉第旋转率(Lee 等,1971)。

锌铬铁氧体呈反铁磁有序。然而发现在 $ZnCr_2Se_4$ 中吸收边沿有一个大的红移(Busch 等, 1966;Lehmann 等,1971)。对 $T<T_c=20K$ 和低于临界场的磁场，这种化合物的自旋结构是螺旋线形；临界场在 4.2K 时估计为 6.4T (Plumier, 1966)。

在铬尖晶石中，含硫族元素 S,Se 和 Te 的铜-铬尖晶石有特殊作用。$CuCr_2O_4$(与许多其他的铬尖晶石，特别是大多数氧化物相似)是一种绝缘体，在 $T_N=135K$ 时呈反铁磁有序；$CuCr_2S_4$,$CuCr_2Se_4$ 和 $CuCr_2Te_4$ 是金属性的，而且呈铁磁有序，居里温度比室温高很多。这种金属特性和每个分子式(亦即两个 Cr 原子)有约 $5\mu_B$ 的磁矩，引出有关这些材料电子结构的种种模型。第一个模型是 Lotgering (1965)提出的，他假设 Cu 以单价抗磁性离子出现，而一个 Cr 离子是三价的，另一个是四价的。铁

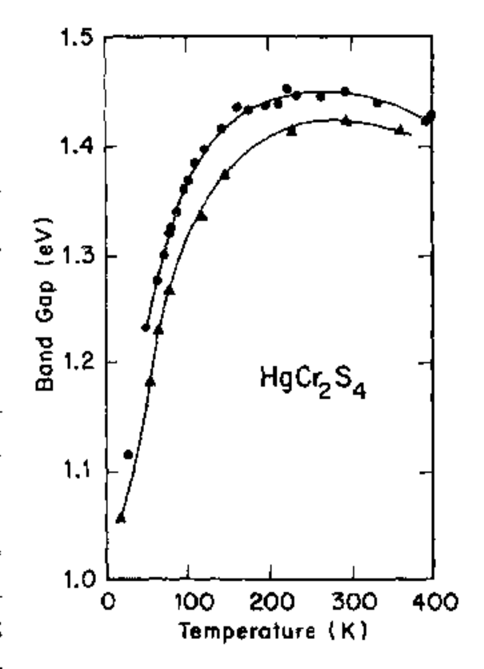


图 2-25 $HgCr_2S_4$ 的吸收边沿移动作为温度的函数。三角点是根据单晶体薄板的吸收测量，而圆点是根据粉末样品的漫反射测量(Harbeke 等,1968)

磁性和导电性归结为 Cr^{3+} 离子和 Cr^{4+} 离子的双倍变换作用；$5\mu_B$/f. u. 的磁矩则解释为 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 的自旋平行取向。Goodenough(1967a)的模型假设铬只以 Cr^{3+} 出现，但是铜的 d 状态和硒的 p 和 d 状态之间的共价混合够强足以形成能带。假设费米能级落在一个 t_{2g}^* 的次带内，该次带容纳每个分子式的空位。因此，Cu 在形式上是二价的。由于中子衍射实验(Robbins 等，1967；Colominas，1967)既不显示两个铬的次晶格具有不同的磁矩，也不显示在 Cu 位置有一个磁矩；这些早期模型在随后几年都做了修正。Lotgering 和 Stapele(1968)把 Lotgering 模型的正确性限制在 T_C 温度之上；对 $T<T_C$ 引入价带的一个与温度无关的极化，它部分补偿来自 Cr 离子的磁矩。这容许 Cr^{4+} 假设量的减少，以确认在 Cr 位置的 $5.5\pm0.3\mu_B$/f. u. 的磁矩(Colominas，1967)和一个 $\approx5\mu_B$/f. u. 的净磁矩。Goodenough(1967b)引进 Cu t_{2g}^* 态与价带顶部的重叠，以便更巡游地来估算在 Cu 位置的磁矩的消失。Ogata 等人(1982)的能带结构计算确证了 Goodenough(1967b)的模型，但在由霍尔效应测量推出的小数目的类空位载流子方面保留未解决的问题(Lotgering，1965；Valiev 等，1972；Koroleva 和 Shalimova，1979；Tsurkan 等，1985；Gron 等，1990)。

• p. 189 •

Brändle 等(1990a，1991a)测量了 $CuCr_2Se_4$ 和 $CuCr_2Se_{3.7}Br_{0.3}$ 的光学和磁光性质。图 2-26 表示这两种化合物的反射率与光学能量的函数关系(Brändle 等，1991a)。利用 Br 置换 Se 使位移向低能量区，具有更陡的等离子边沿是可观测到的。这表明自由载流子的减少与空穴导电一致。图 2-26 的插图表示前因数，它们联系克尔旋转和椭圆率与对角和非对角的电导率项，如式(2-42)和式(2-43)所示。可以看出这些前因数的峰在接近 1eV 处，预期在这个能量区域有克尔信号的某些增长。图 2-27 表示在室温和 2T 的磁场时测量的极向克尔旋转和椭圆率(Brändle 等，1991a)。这些预期峰真的出现，达到近 1.2°的值。对任何材料在这个光谱区域，这些是最高的室温数值。对角电导率的计算(图 2-28)证明：克尔信号不单是前因数(亦即光学常数)的一种效应，而且在这个光谱区域存在一种磁光激活跃迁。比较对角和非对角电导率的峰值能量，可以推知：在 $CuCr_2Se_4$ 中，在 0.8eV 的跃迁是属于顺磁性线形，而在 1.5 和 2.6eV 的跃迁则属于抗磁性线形。在 $CuCr_2Se_4$ 中，在 0.8eV 的跃迁需要一种抗磁性贡献。这种跃迁的强度表明，有类似 Cr^{3+} 3d 态的高自旋极化态的参与。价能带的灵敏度说明有接近 E_F 的能态的参加。因此，在 0.8eV 的峰可能对应于从 $Cr^{3-}3d(^4A_{2g})$ 基态进入刚好在 E_F 上面的空价态的一种电荷传递跃迁。对于在 1.5 和 2.6eV 的抗磁性跃迁，Brändle(1990b)认为是轨道促进过程，这个过程以前由 Zhang 等(1983)用来解释 Fe_3O_4 和用 Mg，Li 置换 Fe_3O_4 的磁光数据。图 2-29 表示这些 $3d^3\rightarrow3d^24s4p$ 过渡的耦合简图。Cr^{3+} 的基态在立方晶场中是单重态 $^4A_{2g}$。这

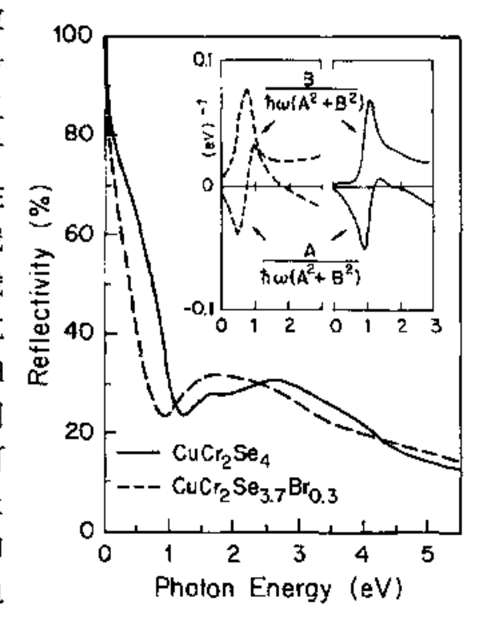


图 2-26 $CuCr_2Se_4$ 和 $CuCr_2Se_{3.7}Br_{0.3}$ 单晶体在室温的近正常入射的反射率。插图表示这两种材料的前因数(联系克尔效应和非对角电导率)的能量关系(Brändle 等，1991a)

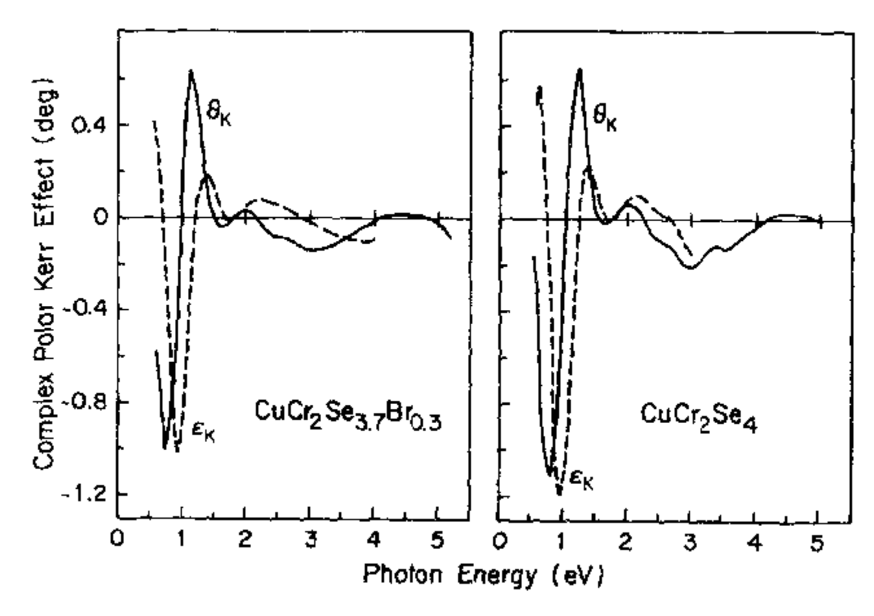


图 2-27 $CuCr_2Se_{3.7}Br_{0.3}$(左边)和 $CuCr_2Se_4$(右边)在室温和磁场为 2T 时的克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K(Brändle 等,1991a)

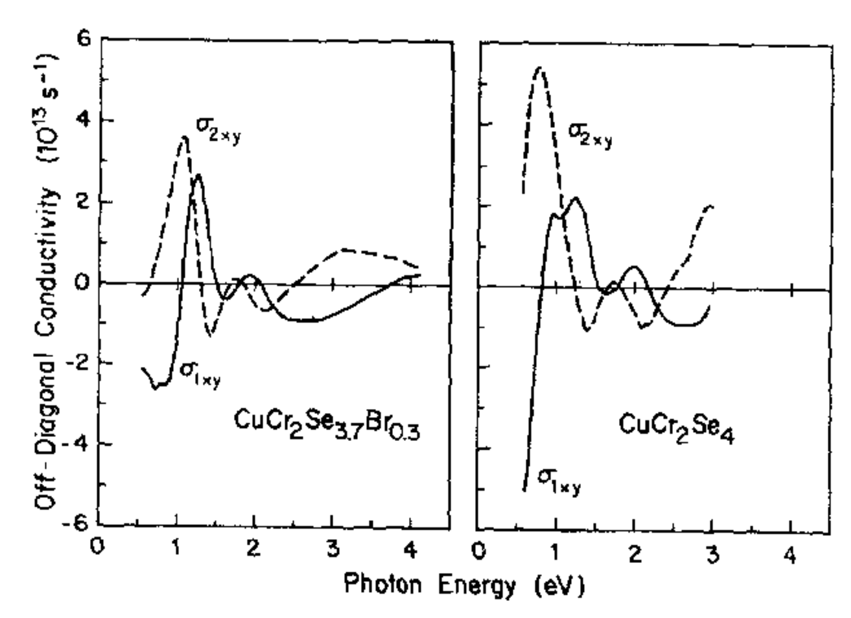


图 2-28 $CuCr_2Se_{3.7}Br_{0.3}$(左)和 $CuCr_2Se_4$(右)单晶体的非对角电导率,它们是根据图 2-27 的光谱和图 2-26 的反射率光谱推出的光学常数计算得到的(Brändle 等,1991a)

一项具有 $M_L=0$,因此,在磁光上是惰性的。另一方面,$3d^2(^3F)$态在相同的立体场中劈裂为两个三重态:$^3T_{1g}$和$^3T_{2g}$,以及一个单重态:$^3A_{2g}$。对单重态有 $M_L=0$,而三重态的轨道磁矩被晶场缩减为 $M_L=1$。可以预期,存在相应于 $\Delta M_L=\pm1$ 的具有抗磁性线形的两个跃迁。在最终态中耦合一个 4s 或 4p 电子使电子和自旋守恒,并使谱振子长度比较 $3d^3$ 内跃迁增大几个数量级。

• p. 190 •

Edelman 和 Dustmuradov(1980)用薄膜测量了 $CuCr_2Se_4$ 的法拉第旋转和磁圆二向色性。图 2-30 表示它们的法拉第旋转光谱以及由克尔光谱和光学常数(Brändle,1990b)计算的法拉第旋转和椭圆率。

简短叙述最后一类铬化合物,它们是形式上含有三价铬的铁磁绝缘体。它们具有一般式 A_2CrX_4,其中 A 为一个有机的或无机的单正阳离子,而 X 为一个卤素离子。有序温度处于 50—60K 范围。Day(1979)全面地研究了这种化合物,其中 A 是 K 或 Rb。他发现当将材料从室温冷却到液氦温度时透射光颜色有强烈变化,这是由于禁止某些晶场跃迁的缘故。因此,一个 K_2CrCl_4 的暗绿色晶体在低温时变成纯黄色的。

图 2-29　在铜铬尖晶石中 $3d^3 \rightarrow 3d^2(4s\ 4p)$跃迁的耦合简图(Brändle,1990b)

2.5.3.2　Mn 化合物

• p. 191 •

锰与磷族元素 As,Sb 和 Bi 形成六角 1∶1 的化合物,具有 NiAs 结构,它们都是铁磁有序,有序温度从在 MnAs 的室温(T_c=305—318K)增加到 MnSb 中的约 555K,和 MnBi 中的 633K。Stoffel 和 Schneider(1970)从光束可寻址记忆元件应用出发,研究了 MnAs 薄膜的光学和磁光性质。他们测量了对磁化薄膜表面入射角为 60°的光经反射后偏振状态的变化,并根据这个变化计算了光学常数和纵向克尔效应,法拉第效应和介电张量的非对角元素。在测量的光谱区间 0.48—0.92μm 中,反射率从 0.33 增加到 0.59,表明金属特性。复法拉第效应的绝对值,定义为$|\phi_F|=|\theta_F-\epsilon_F|^{1/2}$(可能在室温和未磁饱和),如图 2-31 所示。它在 0.8μm 处有峰,最大值为 $7.5\times10^4 deg\cdot cm^{-1}$ ($1.3\times10^5 rad\cdot m^{-1}$)。图 2-32 表示根据 Stoffel 和 Schneider 的数据计算的极向克尔旋转和椭圆率。θ_K 和 ϵ_K 的极值都在法拉第旋转的峰附近,亦即接近 1.5eV。极向克尔旋转的峰

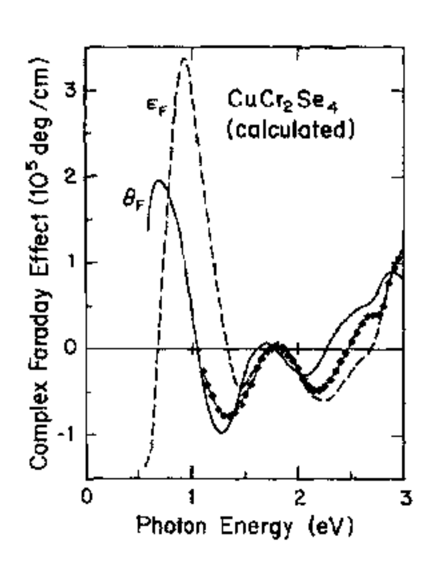


图 2-30　$CuCr_2Se_4$ 薄膜的法拉第旋转的测量光谱(方形点)(Edelman 和 Dustmuradov,1980)与由克尔数据得到的单晶体光谱(实线)的比较。还显示计算的法拉第反射率(虚线)(Brändle,1990b)

值等于$-0.14°$,而相应的纵向克尔效应则为$0.06°$。对这个纵向克尔效应,椭圆率的极大值发生在1.72eV处,并达到$-0.15°$。

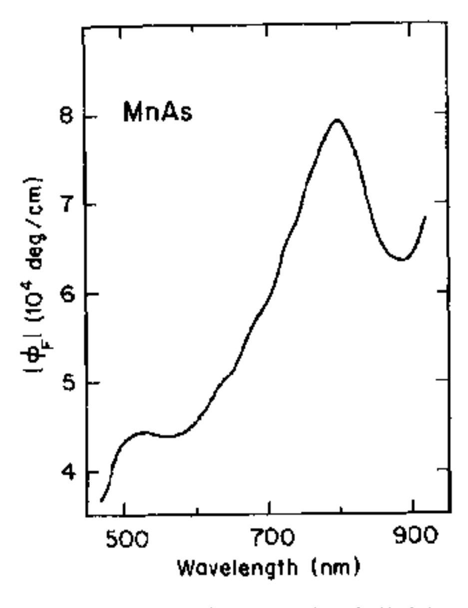


图2-31 对MnAs薄膜测量的复法拉第效应的绝对值(可能在室温、未饱和;$T_C=305$—318K)(Stofel和Schneider,1970)

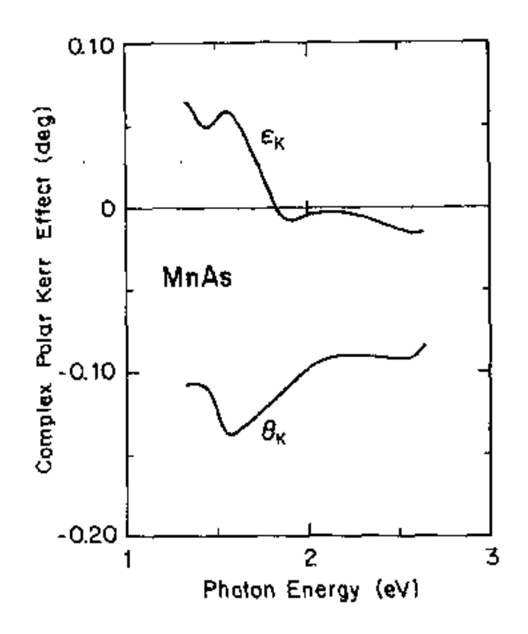


图2-32 根据图2 31的光谱计算的MnAs的极向克尔旋转θ_K和椭圆率ε_K

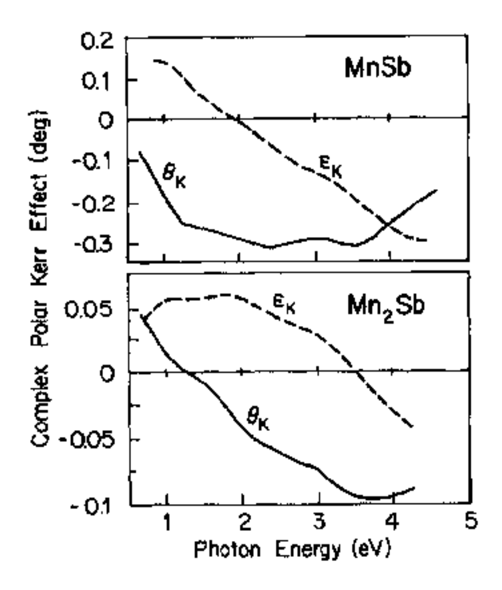


图2-33 MnSb(顶部)和Mn_2Sb(底部)多晶样品的室温法拉第旋转(实线)和椭圆率(虚线),磁场为1.6T(Buschow等,1983)

• p.192 •

Sawatzky和Street(1971)研究了MnSb的吸收和法拉第旋转。他们报道,从6至1eV随能量的减少,吸收系数有微弱减小。在室温时的法拉第旋转在同一光谱范围内在2.1×10^5和2.8×10^5deg·cm^{-1}($\equiv3.7\times10^5$—4.9×10^5rad·m^{-1})之间变化,并且在近1.3eV和2.5eV处有平坦的最大值。对粗略为MnAs中4倍的法拉第信号的观测,最可能反映下列事实:在室温,电磁铁的磁场足够高使具有T_c为550K的材料饱和,但是对具有T_c为310K的材料则不能。Sawatzky和Street注意到,MnSb对热循环的不稳定性,虽然在热磁写入感兴趣的温度区间不发生一级相变。Buschow等(1983)研究了MnSb的室温极向克尔效应。图2-33表示这一研究结果以及四角Mn_2Sb的数据。在MnSb中旋转的最大绝对值等于0.3°,这比在MnAs中的只大一个因数2。要注意的是:MnSh中大旋转的能量范围很宽,所以积分光谱的比率应靠近室温磁化强度的比率。虽然在提到的研究中没有任何尝试去解释光谱,它表明从MnAs到MnSb的光谱的展宽对应于一系列

硫族的磷族化合物中价带的展宽(Schoenes,1984)。不同作者研究了具有不同 Mn/Sb 比率的 Mn-Sb 化合物的克尔旋转。Yoshioka 等(1988)发现,成分为 $Mn_{54}Sb_{46}$的旋转谱,与理想配比的 MnSb 的比较,移向较高的值约 0.05°。Carey 等(1990)报道,对 Mn 含量从 45at.%~50at.%范围在 λ=633nm 的最大克尔旋转,与薄膜沉积在玻璃上或 Mn 亚层或 Sb 亚层有关。应用的关键是存在垂直磁各向异性。MnSh 薄膜一般具有共面的各向异性;对 Mn/Sb 的多层膜(Yoshioka 等,1988)和亚膜(Carey 等,1990)的研究表明,可以获得垂直各向异性。Mn_2Sh 的小旋转(图 2-33)可由磁化强度(比 MnSb 的要小 1/3)来计算。

• p. 193 •

因为认识到 MnBi 的卓越磁光性质(Williams 等,1957;Mayer,1958,1960;Adachi,1961;Chen 和 Gondo,1964;Chen 等,1968,1970;Unger 和 Rāth,1971;Feldtkeller,1972;Atkinson 和 Lissberger,1974;Egashira 和 Yamada,1974;Wang,1990),MnBi 是最受注意的 Mn 的磷族化合物。图 2-34 表示 MnBi 薄膜的克尔旋转、法拉第旋转和反射率;这种薄膜是采用连续蒸发-沉积 Bi 层和 Mn 层制备的并就地在 300℃退火(Egashira 和 Yamada,1974)。从 0.45 至 0.65μm,克尔旋转近似地线性变化从 −0.55°到 −0.73°。法拉第旋转和反射率也随波长的增加而增加。由于薄膜厚度未给出,所以不能导出法拉第旋转率。然而,这个量已经决定,例如 Chen 等(1968)对沉积在新劈开的云母上的 MnBi 的工作(图 2-35)。设想需要云母作为薄膜基片,以便容许薄膜沿着垂直于基片的六角 c-轴定向生长。但后来 Feldtkeller(1972)以及 Egashira 和 Yamada(1974)也成功地在玻璃基片上生长 c-轴定向薄膜。因为 c-轴是易磁化轴,所以这些薄膜具有预期的垂直各向异性。把 MnBi 用于热磁写入的一个严峻问题是在高于 628K 存在一个结晶学相变(Andersen 等,1967;Chen 和 Studius,1974)。MnBi 的低温单胞具有两个空的间隙位置。在高温,发生一个 MnBi 分解为 $Mn_{1.08}Bi$ 和自由 Bi,并有 10%~15%的 Mn 原子占据这些空隙位置。Chen 等(1970)通过将正常薄膜从高于 360℃淬火的方法制备了具有高温相的 MnBi 薄膜。为了与低温(正常)相薄膜比较,他们观测了这种淬火膜的归一化优值有大至

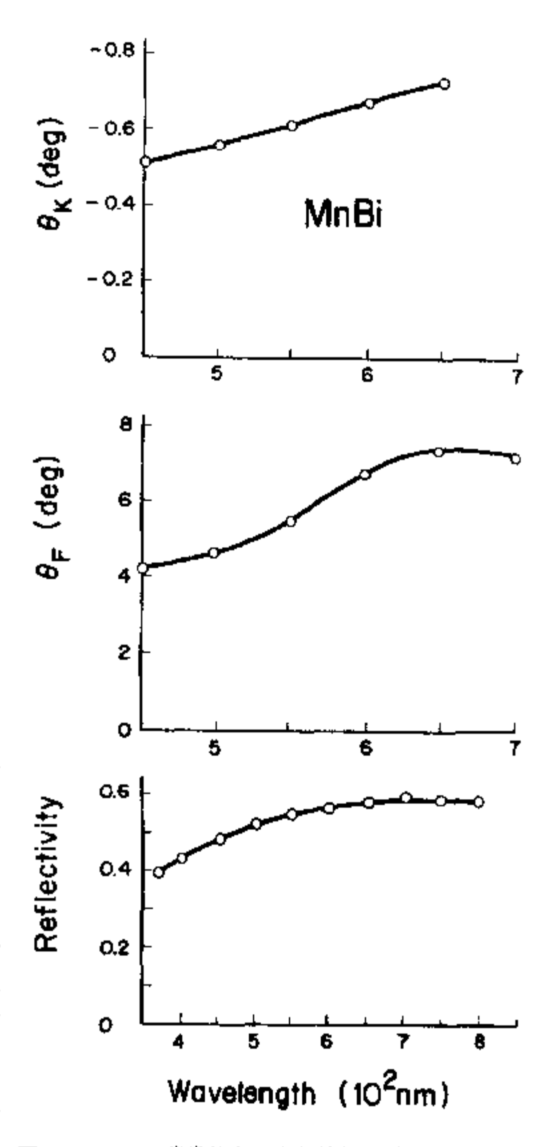


图 2-34 MnBi 薄膜的室温克尔旋转、法拉第旋转和反射率;这种薄膜采用连续蒸镀 Bi 层和 Mn 层制备,并随后在 300℃退火(Egashira 和 Yamada,1974)

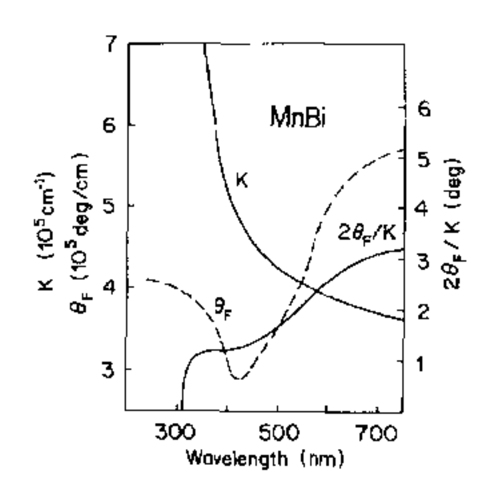


图 2-35 沉积在云母上的 MnBi 薄膜的吸收、法拉第旋转和优值(Chen 等,1968)

3 的倍数,而且与波长有关;归一化优值是为法拉第旋转器定义的:两倍法拉第旋转率除以吸收系数。然而,Chen 等发现对他们的薄膜磁化强度只有 26%的减少;Heikes(1955)的测量表明,当 MnBi 淬火时每个 Mn 原子的磁矩从 3.95μ_B 减少到 1.75μ_B。Chen 等(1970)也研究了把高温相用作热磁写入的可能性。这个相的较低 T_C 更为合适,他们注意到淬火的薄膜经逐步退火回复到低温相。

·p.194·

通过改变理想配比或置换对改善 MnBi 的性质进行了许多尝试。Egashira 和 Yamada(1974)发现:理想配比的 MnBi 具有最大的法拉第旋转。Unger 等(1972)和 Egashira 等(1977)报道,用 Ti 置换 Mn 使从亚稳的高温相向稳定的低温相的转变率减少。Katsui(1976a)和 Shibukawa(1977)为了获得 180℃的降低居里温度,研究了 Mn-Cu-Bi 薄膜。他们指出,通过一种介电覆盖,可以得到较好的化学稳定性和 0.4°的克尔旋转。Katsui 等(1976)研究了 $Mn_x(Cu_{1-y}Ni_y)_zBi_x$,其中 $x+y+z=1$。居里温度在 100—200℃之间变化,最大优值 $2F/\alpha=1.1°$,与在 MnBi 的低温相中得到比较约为 3。这种 Mn-Cu-Bi 型薄膜一般具有面心立方结构,但内应力导致感生的单轴各向异性。Katsui(1976b)用 Dy(已知具有大的单离子各向异性)置换达 30at.%的 Cu 的方法来改善磁滞回线的矩形度。Gomi 等(1984)利用溅射和随后退火的方法,制备了具有面心立方结构和成分为 $Mn_6Cu_4Bi_4$(可能是 $Mn_3Cu_4Bi_4$+Mn 的氧化物)和 $Mn_5Ni_2Bi_4$ 的晶体薄膜。这些作者发现在 $\lambda=633$nm 时有大的法拉第旋转,在 $Mn_6Cu_4Bi_4$ 中为 2.2×10^5deg·cm^{-1}($\equiv3.85\times10^5$rad·m^{-1})和在 $Mn_5Ni_2Bi_4$ 中为 1.4×10^5deg·cm^{-1}($\equiv2.44\times10^5$rad·m^{-1}),前面的材料具有垂直各向异性。

通过将 Al 和 Si 置换入 MnBi 中,可以实现高达 2.04°的克尔旋转的巨大增长(Wang,1990)。在三个不同的钼舟中连续蒸发沉积 Al,Mn+Bi 和 SiO_2,并随后在约 350℃退火 3—5h。据报道,对成分 $Mn_{1.0}Bi_{0.8}Al_{0.5}Si_{2.5}$ 有最大的克尔旋转。图 2-36 表示极向克尔旋转和反射率的光谱关系(Wang,1990)。因为旋转最大值并不发生在反射率最大值附近,Wang 排斥大旋转是由于介电氧化层或等离子边缘效应产生的一种增强效应引起的可能性,但推测这反映在 E_F 附近电子结构有向半金属铁磁性的变化。然而,争议的问题仍然存在,例如有关结构、均匀性以及比正常 MnBi 磁化强度减少一个 2.4 的因数的事实等。显然,需要有更多的实验来确证这个记录

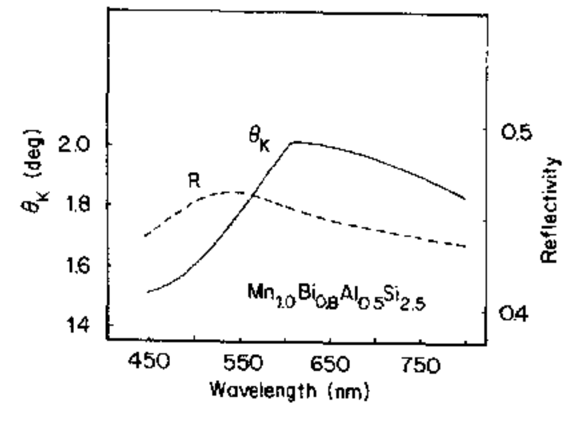


图 2-36 一种 $Mn_{1.0}Bi_{0.8}Al_{0.5}Si_{2.5}$薄膜的室温克尔旋转和吸收(Wang,1990)

性室温克尔旋转。

尽管 MnBi 和同系物在应用上有重要地位，但在联系磁光性质和电子结构方面只作了很少的尝试。Coehoorn 等(1985)以及 Coehoorn 和 de Groot(1985)对 MnSb 和 MnBi 分别作了自洽自旋极化能带结构计算。对 MnBi，Coehoorn 和 de Groot 计算了位置、在铁磁态中态的自旋和角动量的分解密度。他们发现，Mn3d 自旋向上态的峰低于 E_F2.5eV，而 Mn 3d 自旋向下态的峰高于 E_F 0.5eV。首先预期的磁光活动跃迁是：从这些 3d 自旋向上态进入空的 Bi 6p 自旋向上态，以及从占据的 Bi 6p 自旋向下态进入空的 Bi 6p 自旋向下态。Misemer(1988)研究了自旋-轨道相互作用和交换劈裂对 MnBi 的非对角电导率的影响。但这个结果比较简要。据作者所知，未能满意解释的另一结果是：Chen 和 Gondo (1964)所报道的 $T<300$K 时 MnBi 薄膜的克尔旋转的极强的温度关系。

• p. 195 •

研究的其他 Mn 二元化合物包括：Mn_5Ge_3(Sawatzky，1971)，Mn_2Ga，Mn_3In，$MnNi_3$，MnNi，MnV，Mn_2Sn，$MnPt_3$，Mn_5Ge_2 和 Mn_2Sb(Buschow 等，1983)。所有这些材料在室温有小的克尔信号，通常低于 0.1°。已发表的光谱只有少数例外，例如 Mn_5Ge_3 和 Mn_2Sb (参看图 2-33)。近来，对 $MnPt_3$ 进行了更全面的研究(Brändle 等，1991c)。图 2-37 表示一个弧熔样品在 0.6—5.2eV 的旋转和椭圆率光谱；这个样品的成分为 $Mn_{28}Pt_{72}$，而且室温和 2T 的磁场中具有 $3\mu_B$/Mn 的磁矩。从这些数据和光学常数，计算了非对角电导率，图 2-38 表示 σ_{xy}的吸收部分和光子频率的乘积。正如在 2.2，2.5 节所争议的，这种类型的曲线掩盖自由载流子的频率关系。因此，图 2-38 证实在考虑的能量范围内，至少有两种能带间跃迁。根据这种迹象，可推知：低能峰包含多数自旋态，亦即 Mn 3d↑电子的跃迁；而在高能处的结构可能是由于进入空的 3d↓态的跃迁。

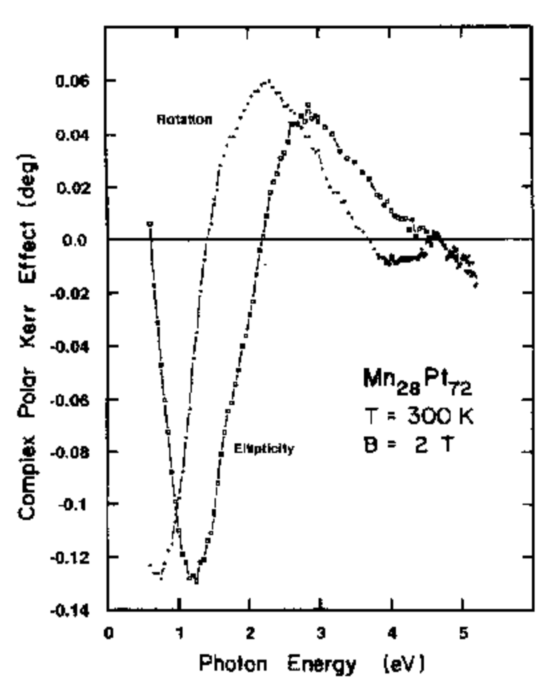


图 2-37 $Mn_{0.28}Pt_{0.72}$多晶体对 2T 的磁场的室温复克尔效应(Brändle 等，1991c)

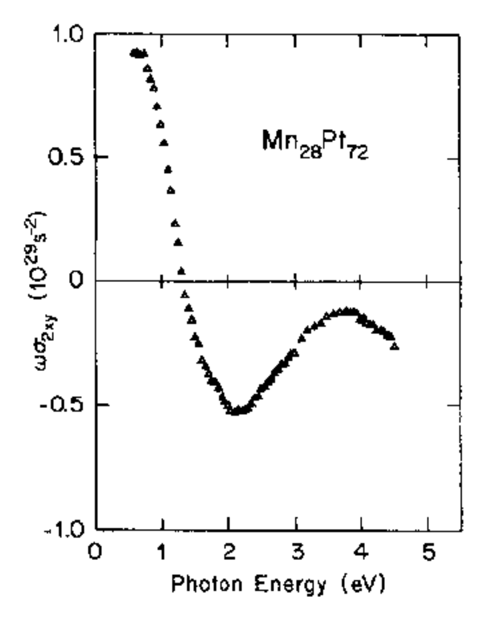


图 2-38 $Mn_{0.28}Pt_{0.72}$的角频率与非对角电导率吸收部分的乘积(根据图 2-37 光谱和光学常数计算)(Brändle 等，1991c)

三元化合物 MnAlGe 以与 Mn_2Sb 相同的四角结构结晶。它是一种具有居里温度为 $T_C=185^{\circ}C$ 的单轴铁磁体。Sawatzky 和 Street(1973)报道了溅射薄膜的光吸收和法拉第旋转的室温测量。旋转显示一种弱的能量关系，并在 2.3eV 处有一个最大值 $8.3\times10^4 deg\cdot cm^{-1}$($\equiv1.45\times10^5 rad\cdot m^{-1}$)。然而，这种薄膜并不沿垂直基片的 c-轴取向，没有足够大的外加磁场可以克服磁晶各向异性。因此，可以预期在一种 c-轴取向薄膜有较大的旋转。

• p. 196 •

在三元 Mn 化合物中，Heusler 型合金和具有立方 Cl_b 结构的紧密有关化合物引起人们注意。Heusler 合金具有一般式 X_2YZ，以立方 LZ_1 结构类型结晶(Heusler，1903；Buschow 和 van Engen，1981d)。后组作者研究了一些 X_2YZ 合金的磁学和光学性质，其中 X 为 Mn，Co，Ni 或 Cu；Y 为第二过渡元素 Nb，Zr，Ta 或 Hf；而 Z 为 Al 或 Ga，发现 Mn_2VAl 和 Mn_2VGa 具有克尔旋转信号，在两个波长为 633 和 830nm 时低于 0.01°。对 Mn 占据 Y 位置的 Heusler 合金，克尔信号的大小依赖于 X 原子。因此，对 Cu_2MnAl 没有发现旋转；而对 Fe_2MnAl，Co_2MnAl 和 Co_2MnGa，观测到克尔旋转可达 0.11°。为了决定在 Heusler 合金 Ni_2MnSn 的磁光谱中 Ni 和 Mn 的相对重要性，Buschow 等人(1984)研究了 $Ni_{3-x}Mn_xSn$，观测到光谱的形状只有较小变化，但强度的峰接近 $x=1.2$。

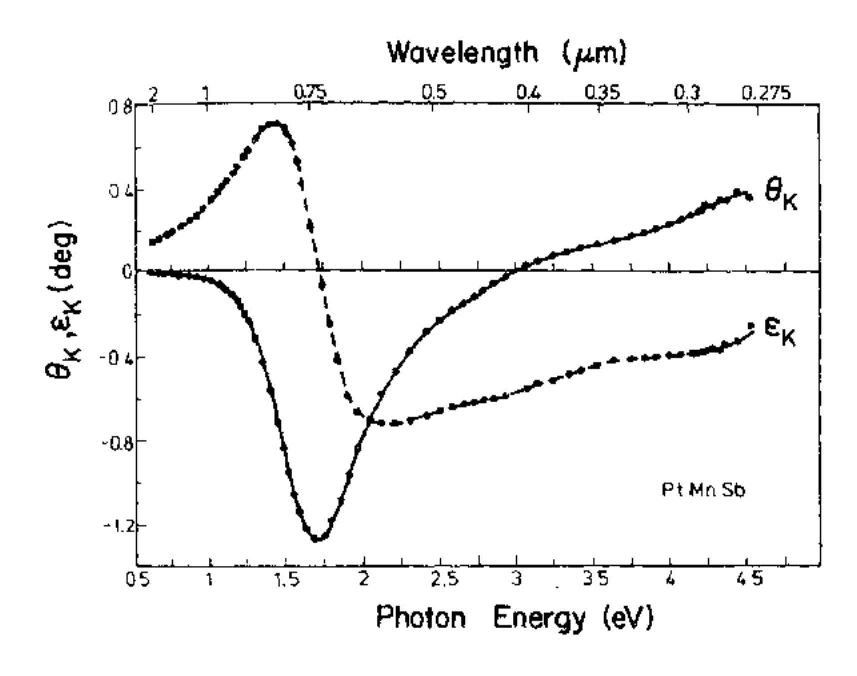


图 2-39 弧熔的多晶 PtMnSb 样品测量的室温极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K(van Engen 等，1983)

在 PtMnSb 中观测到最大的室温克尔旋转值。这种化合物的 Cl_b 结构是从 X_2YZ Heusler 合金移去一个 X 原子而引伸出来的。van Engen 等(1983)对 PtMnSb，PtMnSn，PdMnSb 和 NiMnSb 进行首次磁光克尔效应测量。图 2-39 表示这些作者对多晶 PtMnSb 样品得到的数据；样品用弧熔法制备，并用金刚石磨浆磨光。可以观测在 720nm 处的一个旋转峰，信号为 −1.27°。很多研究组研究了 PtMnSb 薄膜的磁光性质，制备这些薄膜或者用溅射(Ohyama 等，1985，1987；Shouji 等，1986；Takanaski 等，1987)，或者是用电子束蒸

发(Inukai 等,1986,1987;Shiomi 等,1987)。在后一情况中,三种组元是逐个蒸发沉积,而且需要一个退火步骤以形成化合物。一般说,这些化合物显示具有比 van Engen 等(1983)报道的要大的克尔旋转。Inuksi 等(1987)研究了成分的影响,并发现成分为 $Pt_{31}Mn_{38}Sb_{31}$的最大值 $|\theta_K|$ 为 2°。随后也研究了块状样品的退火效应(Takanaski 等,1988,1990)。图 2-40 表示 Takanaski 等(1988)对一个磨光的样品和一个在 500℃退火两小时样品的结果。基于下列事实:退火使反射率的变化小,以及 Rutherford 背景散射和 Auger 电子分析,可以排除由于氧化物表面层增加使克尔信号增大的可能性。实际上,在高达 15T 的磁场中的研究确证:退火降低表面附近的磁各向异性,它是由磨光过程引起的(Takanaski 等,1990)。

• p. 197 •

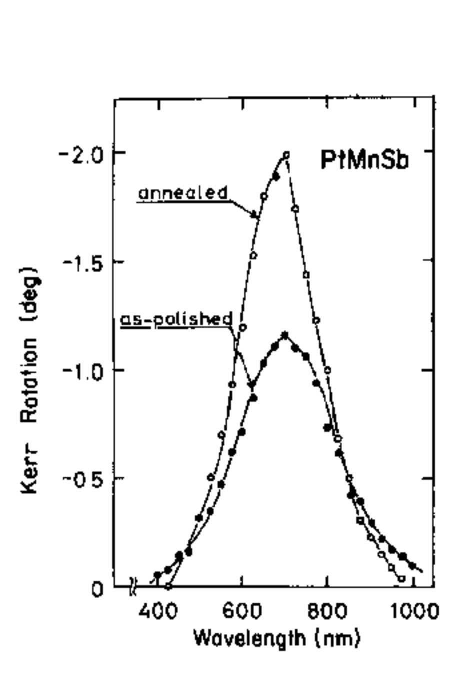


图 2-40 退火对 PtMnSb 的克尔旋转的影响
(Takanashi 等,1988,1990)

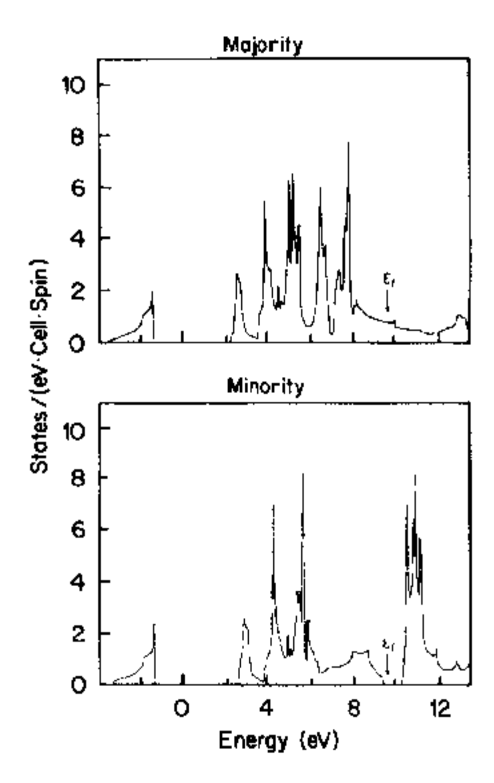


图 2-41 由自洽、标量、相对论、自旋极化的增广球面波计算得到的 PtMnSb 的态自旋分解密度
(De Groot 等,1984)

De Groot 等(1984)以及 de Groot 和 Buschow(1986)将 PtMnSb 的克尔信号和这类材料的特殊电子结构联系起来。一种自洽标量相对论自旋极化的增广球面波(ASW)计算导出下列结果:多数自旋方向的 PtMnSb 是一种金属,而对少数自旋方向打开一个间隙,费米能落在这个间隙内。图 2-41 表示由 de Groot 等(1984)计算的多数和少数自旋方向的态密度。位于价带顶部附近的态主要由 Sb p 态组成。因为对少数自旋方向,E_F 落在这个价带顶部附近,自旋轨道相互作用将把 $m=+1$ 态推到 E_F 之上,面 $m=0$ 和 -1 态将停留在 E_F 之下。这就排除了从 $m=+1$ 进入具有对称性 Γ_1 和 $m=0$(由 Pt 和 Mn s 态形成的)的导带的左旋圆偏振光的激发;而从 $m=-1$ 进入相同的终态的激发对右旋圆偏振光是可能的。

· p. 198 ·

对 PtMnSn，PdMnSb 和 NiMnSb 中的极向克尔效应得到的值不超过 0.2°(van Engen 等，1983)。描述 PdMnSb 的克尔信号要比 PtMnSb 中的减缩的初期争论是：Pd 的自旋轨道耦合常数比 Pt 中的要少一个因素 3。后期的讨论(de Groot 和 Buschow，1986)包括下列争论：费米能的真正位置，与第三带的相互作用和态的联合密度等，但仍然缺乏定量描述。

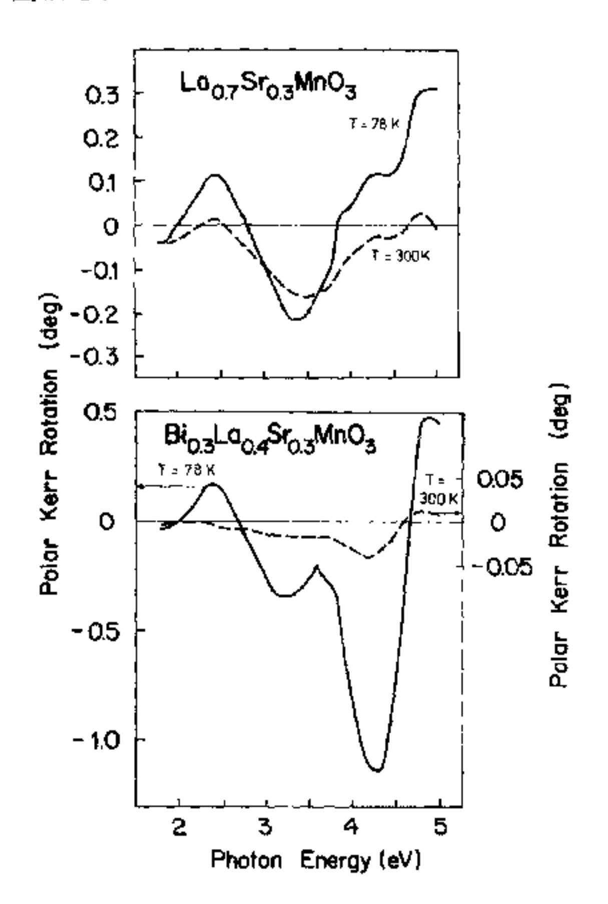


图 2-42 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$(上方)和 $Bi_{0.3}La_{0.4}Sr_{0.3}MnO_3$(下方)在 300 和 78K 的极向克尔旋转。外加磁场(未给出)不使前一样品在 $T=300K$ 饱和，而对后一样品(计及它的低 T_C)感生一个较低的磁化强度(Popma 和 Kamminga，1971)

由于 Bednorz 和 Müller(1986)发现高 T_C 超导电性，镧锶钙钛矿发展成最热门的研究材料之一。它们中的某些材料的磁光性质在前 10 年就已经受到注意。Popma 和 Kamminga(1975)研究了利用普通陶瓷工艺制成的 $Bi_xLa_{0.7-x}Sr_{0.3}MnO_3$ 样品的极向磁光克尔旋转。图 2-42 表示对 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 和 $Bi_{0.3}La_{0.4}Sr_{0.3}MnO_3$ 的结果。可以看出 Bi 的置换使低温的克尔旋转明显增加。居里温度几乎线性地减少，从 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 的 380K，到 $Bi_{0.5}La_{0.2}Sr_{0.3}MnO_3$ 的 280K；在 4K 每单位式的磁矩从 3.4 减少到 $2.2\mu_B$；这就解释了旋转在室温的大致恒定值。

2.5.3.3 Fe 化合物

磁性铁化合物是如此之多，以致需要独立一章对它们的磁光性质做综合讨论。保持这个小节与其他小节大小相当，就不可避免要忽略有价值材料。将不讨论低维材料，例如 $FeCl_2$(参看 Gebhardt，1976)、菱形的 FeF_3(参看 Wolfe 等，1970)，以及赤铁矿及 Fe_2O_3 的变种，对此，请读者参阅 Landolt-Brnstein 的数据集(Jaggi 等，1962)或者 Blazey 更近的文章(1974)。与后一例外扯平，铁氧体将填充这个小节的最大部分。首先讨论一些不含氧的化合物。

· p. 199 ·

Sato 等(1987)研究了 Fe_7Se_8 的克尔旋转和反射磁圆二向色性。这种材料以六角 NiAs 型结构结晶，具有联系空 Fe 位有序的超结构。发现在室温的克尔效应低于 2.7×10^{-2}deg。

van Engelen 和 Buschow(1990a)研究了 Fe_3X 化合物的克尔旋转和椭圆率，其中 X 是准金属之一，如硼、硫、锗和硅。这些材料的居里温度范围从 638K(Fe_3Ge)到 770K

(Fe_3B)，具有单轴晶体结构，使它们成为热磁记录的有力竞争者(可再参阅2.5.2.5节的非晶态薄膜和合金)。Fe_3B在Fe-B相图中不存在。因此，van Engelen和Buschow加一些Nd以增加玻璃形成趋势，并利用一个熔化旋转器制成非晶态带。他们在室温的研究结果重现在图2-43中。可观测到达0.49°的旋转。如果旋转用相应的磁化强度归一化，则对Fe_3Ge和Fe_3Sn(亦即重准金属)有值得注意的巨大增长。这与随原子序数的自旋-轨道劈裂的增长有关。

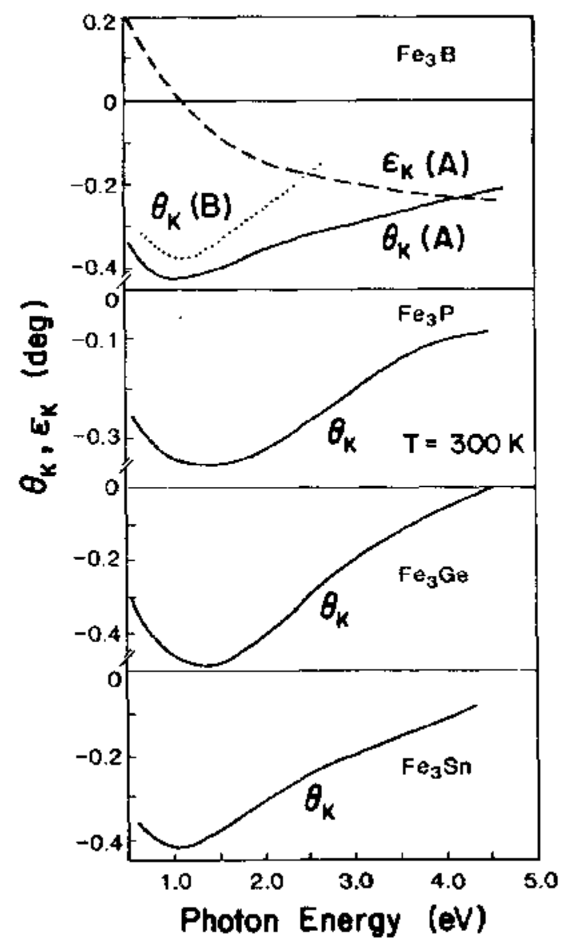


图2-43 在约1.2T的磁场中Fe_3B，Fe_3P，Fe_3Ge和Fe_3Sn的室温克尔旋转(由上而下)。对Fe_3B，后标A和B分别表示加钕样品和纯样品；还显示了前一样品的椭圆率(依照van Engelen和Buschow，1990a)

• p. 200 •

磁铁矿(Fe_3O_4)可能是研究最多的二元铁化合物。它在119K经历一个金属非金属相变，称为Verwey相变(Verwey和Haayman，1941)。Fe_3O_4是一种具有反尖晶石结构的立方铁氧体。两个Fe^{3+}离子中一个占据四面体A位置，另一个占据两个八面体B位置中的一个。Fe^{2+}位子第二个八面体位置。为了指明这种占据，人们通常将Fe_3O_4写为$(Fe^{3+})\{Fe^{2+}Fe^{3+}\}O_4$。在八面体位置的$Fe^{2+}$和$Fe^{3+}$的磁矩互相平行，并与四面体的$Fe^{3+}$离子的磁矩反平行。在原先研究(参看Jaggi等，1962)之外，Muret(1974)，Müller和Buchenau(1975)，Matsumoto等(1978)，Simsa等(1980a)和Zhang等(1981a，1983)对Fe_3O_4的磁光性质作了研究。图2-44显示由Zhang等(1981a)对天然的和合成的磁铁矿晶体得到室温克尔旋转和椭圆率光谱。发现在近1eV处有最大旋转(绝对值)，并等于0.3°(≡5.3×10^{-3}rad)。虽然这光谱是很完整的，对镁和锂置换的磁铁矿的测量表明：来自每个单位式的三个Fe离子的信号存在大的补偿(Zhang等，1981b，1983)。通过比较纯磁铁矿和各种置换的磁铁矿的旋转光谱，图2-45证实这种补偿。还认识到在近1eV处的主峰随着用非磁的Li^{2+}或Mg^{2+}置换Fe^{2+}而强烈减少。根据研究的七种化合物，Zhang等(1981b，1983)可以将磁光结构与三个次晶格上的Fe离子联系起来。利用关于3d的始态和终态的轨道促进激发$3d^n \rightarrow 3d^{n-1}4(sp)$的一个晶场劈裂的模型，他们能够解释八种跃迁的线形、符号和相对强度。图2-46显示这个能级简图。

对Fe_3O_4的Verwey相变，Buchenau和Müller(1972)用赤道克尔效应、Matsumoto等(1978)用极向克尔旋转进行了研究。后组作者报道，克尔信号的突然变化(增加或减少)与波长有关(图2-47)。遗憾的是，对这个有趣的特性没有给出准确的解释。

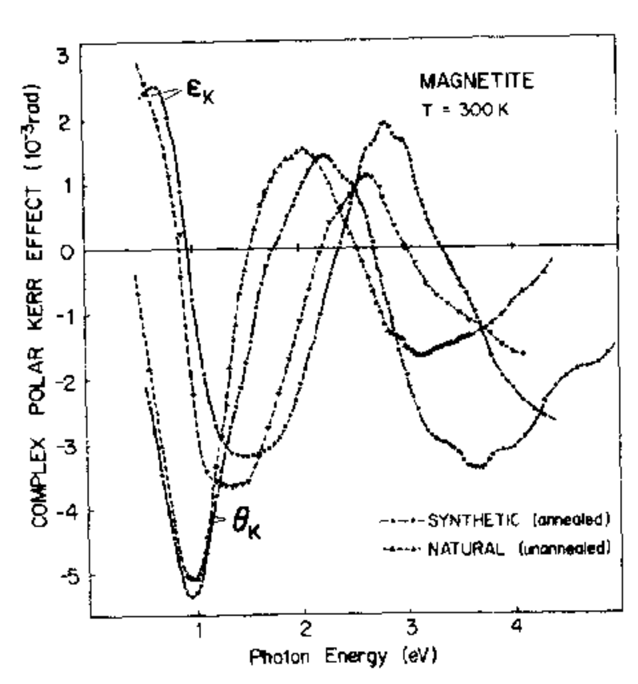


图 2-44 合成和天然的磁铁矿的室温极向克尔旋转和椭圆率。合成的单晶体有退火，而天然单晶体没有退火(Zhang 等，1981a)

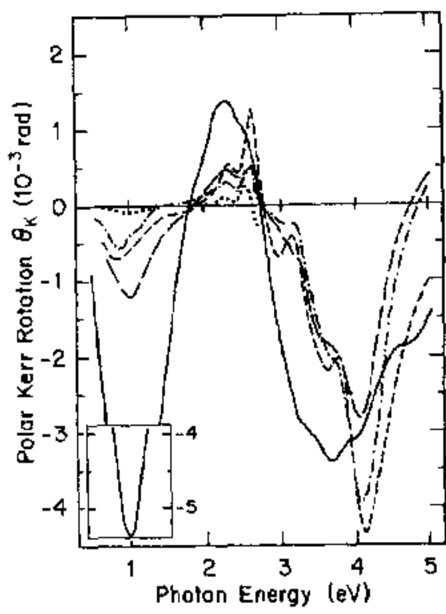


图 2-45 一些样品的室温极向克尔旋转：$Fe_3O_4=(Fe^{3+})\{Fe^{2+}Fe^{3+}\}O_4$（实线）$(Mg^{2+}_{0.24}Fe^{3+}_{0.76})\{Mg^{2+}_{0.76}Fe^{2+}_{0.22}Fe^{3+}_{1.02}\}O_{3.89}$（长划虚线）$(Mg^{2+}_{0.10}Fe^{3+}_{0.90})\{Mg^{2+}_{0.90}Fe^{2+}_{0.10}Fe^{3+}_{1.00}\}O_{3.95}$（点划线）$(Fe^{3+}_{1.0})\{Li^{+}_{0.5}Fe^{2+}_{0.13}Fe^{3+}_{1.37}\}O_{3.94}$（短划线）$(Fe^{3+}_{1.0})\{Li^{+}_{0.5}Fe^{3+}_{1.5}\}O_{3.94}$（点线）前四个样品有退火，第五个样品无退火(Zhang 等，1983)

• p. 201 •

图 2-46 在纯的和置换的磁铁矿中 $3d^n \to 3d^{n-1}4s4p$ 跃迁的耦合简图(Zhang 等，1983)

• p. 202 •

Zanmarchi 和 Bongers(1969)研究了 Li 置换磁铁矿 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$，Mg 置换磁铁矿 $MgFe_2O_4$ 以及 $NiFe_2O_4$ 的红外法拉第旋转。发现这种旋转是超位置的：由电子跃迁引起的强烈色散部分和来自磁共振的一个接近恒定部分。根据对 Ni 铁氧体数据的分析推知：在 1.17μm 处有来自 Ni 峰的贡献，它相应于在氧八面体中 Ni 的一个 $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ 跃迁。Kahn 等(1969)测量了从 1.8 到 5.6eV 的(111)面的极向克尔效应(参看 2.5.3.5 节 Ni 化合物的图 2-59)。与纯磁铁矿比较，光谱在低于 2.2eV 显示弱结构，这是由 Ni^{2+} 的次晶格引起的。Simsa 等研究了锰的置换(1980b)。图 2-48 显示 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 的克尔旋转光谱，其中 x 在 0 至 1.6 之间变化。观测到旋转峰在 1eV 处有一个强烈减少，在近 3eV 处有一个较大的负旋转。Martins 等研究了 $Mn_{0.4}Zn_{0.3}Fe_{0.3}^{2+}Fe_2O_4$ 的克尔效应，发现旋转低于 0.2°。

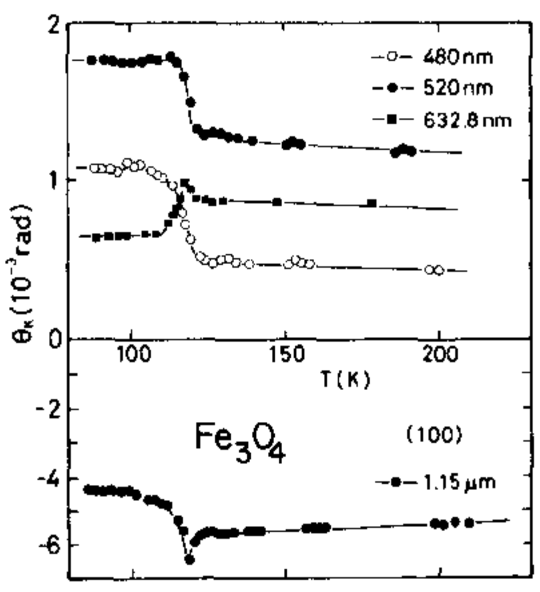


图 2-47 磁铁矿在接近 Verwey 相变时对不同波长的极向克尔效应的温度关系(Matsumoto 等，1978)

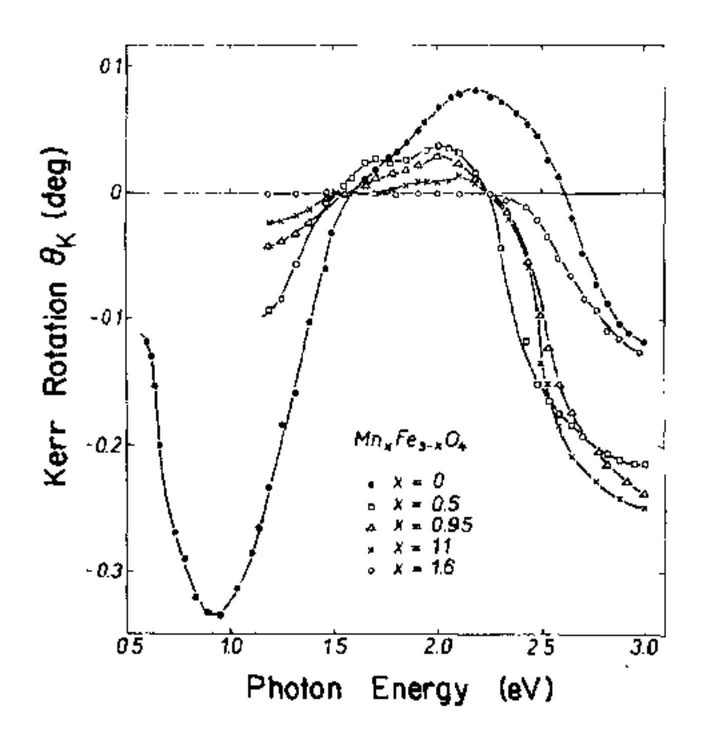


图 2-48 各种锰铁氧体在 1T 的磁场中的室温极向克尔旋转(Simsa 等，1980b)

• p. 203 •

对 Co 置换磁铁矿，存在最大量的数据。Coburn 等(1974)和 Ahrenkiel 等(1975a)首先研究钴铁氧体的磁光性质。对具有 T_c=790K 的 $CoFe_2O_4$ 热压多晶样品，Coburn 等观

测到在 0.8eV 处克尔旋转的最大值为 0.2°。他们说明，$CoFe_2O_4$ 与 Fe_3O_4 一样是一种反尖晶石；如果二价钴进入四面体位置，则克尔信号预期有一个大增长(Ahrenkiel 等，1975a)。这种状况可以通过加入某些三价离子如 Rh^{3+}，Cr^{3+}和 Al^{3+}来实现。如果 M^{3+}是这样设计的离子，则可以得到具有 $Co^{2+}\{Fe^{3+}M^{3+}\}O_4$ 的正尖晶石。实际上，Ahrenkiel 等(1975a)观测到在 290K 时 $CoRhFeO_4$ 的克尔旋转比较 $CoFe_2O_4$ 的要大一个因数 3，虽然 T_C 降低到 350K。后来，Martens 等(1982)以及 Peeters 和 Martens(1982)测量了 $CoFe_2O_4$ 单晶体和 Al 置换的钴铁氧体陶瓷样品的克尔旋转(图 2-49)。Peeters 和 Martens 发现对(111)表面在 0.75eV 处有一个克尔旋转最大值 0.5°。Al 的置换使这个峰增加到 0.9°；并在近 2 和 4eV 发生结构变化。在近 4eV 处的变化能简单地与八面体位置 Fe^{3+}浓度减少相联系，而在 0.8 和 2eV 处的变化则更难捉摸。Peeters 和 Martens 推测：在 $CoFe_2O_4$ 中一些 Co^{2+}离子已经占据四面体位置，而 Al 的置换增加了这种百分比。在 0.8 和 2eV 处的色散克尔信号，假设分别是在四面体位置的 Co^{2+}离子的$^4A_2\to{}^4T_1(F)$和$^4A_2\to{}^4T_1(P)$晶场跃迁。根据对 $Co_xFe_{3-x}O_4$ 的研究，Peeters 和 Martens 推知：在近 2eV 处的结构还应包括在八面体位置 $Co^{2+}\to Fe^{3+}$的电荷传递的贡献。对克尔椭圆率，法拉第旋转，以及用电介质干涉薄膜来增加旋转的可能性等也进行了研究(Martens 和 Peeters，1983；Martens 和 Voermans，1984)。最后，Martens(1986)研究了用 Rh^{3+}，Mn^{3+}和($Ti^{4+}+Co^{2+}$)置换钴铁氧体中铁的效应，但对磁光性质的改善极少。Abe 和 Gomi(1982)对陶瓷样品研究用 Al^{3+}，Mn^{3+}以及 Cr^{3+}的部分相同的置换。图 2-50 重现它们的室温克尔旋转光谱。$CoFe_2O_4$ 的光谱与前图很相似，因此比 Ahrenkiel 所报道的要大一个因数 2.5。Abe 和 Gomi 没有观测 Al 置换对低能峰(1.7μm)的增长。然而，他们发现这一旋转峰在用 Mn 置换和一定量 Cr 浓度时有一个增长。对纯粹和置换的三个不同组的 $CoFe_2O_4$ 的数据的差别，可以表明在四面体的 Co^{2+}浓度与制备、退火和淬火条件很有关系。

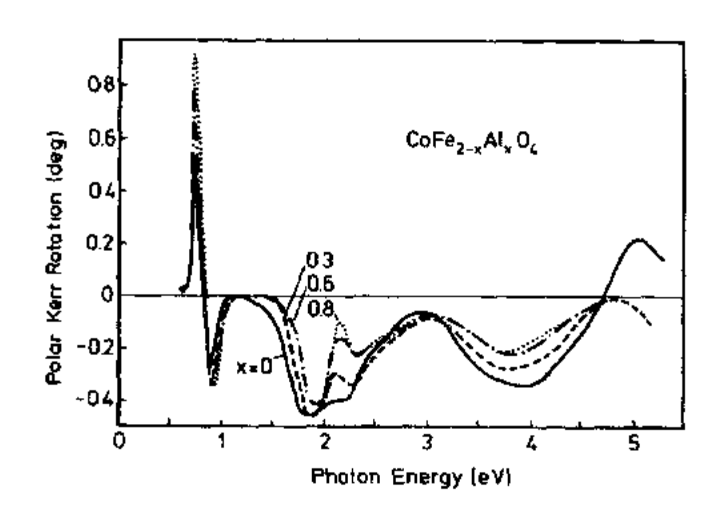


图 2-49 铝置换钴铁氧体多晶体在 1T 的磁场中的室温极向克尔旋转(Peeters 和 Martens，1982)

• p. 204 •

要讨论的第二类铁氧化合物是石榴石。它们是具有普遍式$(M_A{}^{3+})_3(M_B{}^{3+})_5O_{12}$的立方晶系绝缘体。$M_A$ 为较大的元素，大多数情况下是镧系元素或 Y；M_B 是较小的，亦即 3d 过渡金属或 Ga 和 Al。在本小节中，我们当然首先关心含 Fe 的化合物，亦即 $Y_3Fe_5O_{12}$和无稀

上置换。混合 4f-3d 化合物的讨论，则保留在本章的 2.8 节。每个单位式的五个 Fe 原子中的两个占据八面体位置；其他三个占据四面体位置。这些次晶格的耦合是反铁磁性的，因此降低每个单位式的合成磁矩到一个单一 Fe^{3+} 离子磁矩，亦即对磁饱和为 $5\mu_B$。亚铁磁的 $Y_3Fe_5O_{12}$（简写为 YIG）的涅耳温度为 559K。Dillon(1959)可能是观测到这种材料的大的法拉第旋转的第一人。Kahn(1969)报道了 YIG 单晶体和许多其他铁氧化合物的首批克尔光谱。图 2-51 表示由 Višňovský等(1979a)10 年后得到的数据，除了在光子能量范围为 3 -4eV 中有较多结构之外，与 Kahn 等发表的十分相似。为了分解来自两个次晶格的贡献，Višňovský等(1979a)还确定了锂铁氧体 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 的克尔旋转。与上面讨论的反尖晶石相似，来自八面体位置的 Fe^{3+} 次晶格磁化强度在 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 中与净磁化强度是互相平行的；而在石榴石中，它与净磁化强度是反平行的。相反地，在 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 中，四面体次晶格磁化强度与净磁化强度是反平行的；而在 YIG 中，它们则是平行的。因此，当比较 Li 铁氧体和 YIG 时，可以预期两种次晶格的磁光贡献具有相反符号。实际上，这种趋向出现在图 2-51 中。来自准确似镜光谱的偏差，大部分反映四面体位置和八面体位置的不同比率，以及在这两个化合物中氧多面体在尺寸和对称性方面的小范围差别。

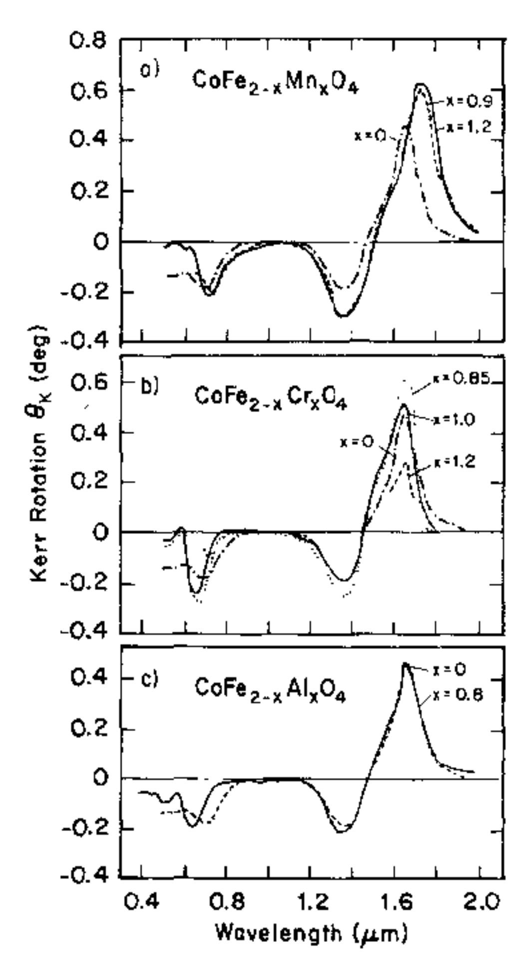


图 2-50 用锰(a)、铬(b)、和铝(c)置换的钴铁氧体陶瓷的室温极向克尔效应(Abe 和 Gomi, 1982)

• p. 205 •

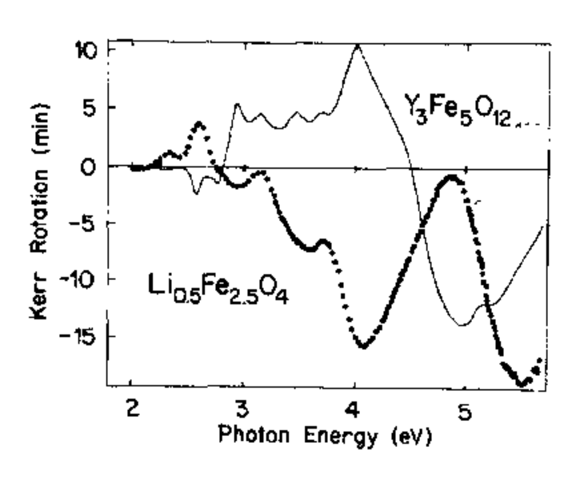


图 2-51 钇铁石榴石 $Y_3Fe_5O_{12}$和锂铁氧体 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 的单晶体的室温极向克尔旋转(Višňovský等, 1979)

考虑外延生长 YIG 薄膜的透明性和可用性，在传输方面进行许多磁光工作。这里只引证少数工作，例如 Crossley 等(1969)，Wettling 等(1973)，Canit 等(1974)，Scott 等(1975)，Wittekock 等(1975)和 Višňovský等(1979b)的工作。图 2-52 表示在 1.1 和 3.3eV 之间和在 20 和 6K 时的法拉第旋转和吸收的对数曲线，这是 Wettling 等(1973)所报道的。紧邻在 0.25 到 1.25eV 之间的完全透明区间之上，显示在弱吸收区中有较大的旋转，给出在 1.6eV 处 $|\theta_F|/K\approx80°$。对粗线的解释

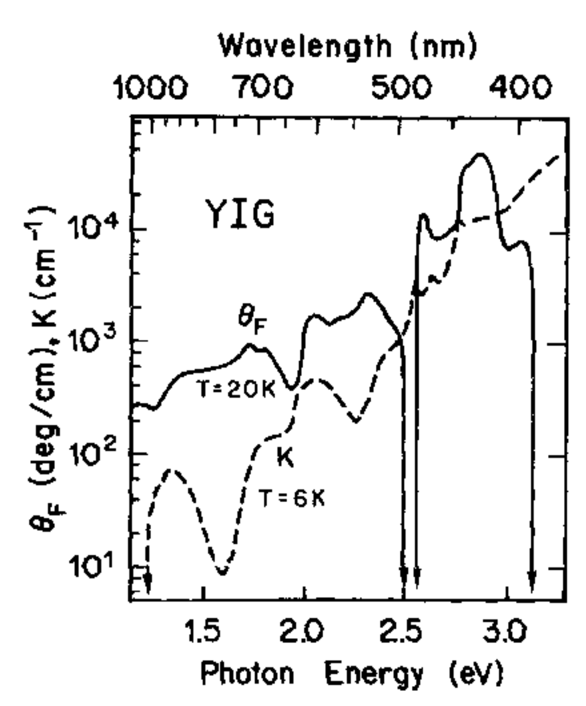


图 2-52 $Y_3Fe_5O_{12}$在弱吸收区的法拉第旋转和吸收的对数曲线。温度分别为 20 和 6K(Wettling 等,1973)

是:狭线是由 Fe^{3+} 离子的晶场跃迁引起的;这些跃迁是位于 2.5eV 之上的更强的电荷传递跃迁的过程叠加而成(Wittekoek 等,1975)。Scott 等(1975)对磁圆二向色性和法拉第旋转进行广泛研究,并对线形作了详细分析。他们还指出,作为吸收量的差别,可对单一跃迁作更好的判定。Wittekoek 等(1975)的全面研究值得注意。加上下面讨论的铋置换 YIG 的研究,作者们比较了由法拉第效应和克尔效应测量导出的纯 YIG 复非对角张量元素。对用液相外延制备的薄膜测量了法拉第旋转和椭圆率;这些数据对两个界面处反射的影响作了修正。对多晶块状样品测量了克尔旋转和椭圆率。在图 2-53 中,两组数据比较的一致性,比预期的在式(2-20)中令磁导率张量 μ 等于 1 的经验判断要好。

YIG 中一个引起兴趣的观测是:高于磁饱和时法拉第旋转的绝对值随着磁场的增加而减少(Kharchenko 等,1969;Krinchik 和 Gushchina,1969;Pisarev 等,1976,1977;Guillot 和 Le Gall,1976;Kido 等,1977)。图 2-54 重现了 Kharchenko 等(1969)在室温对 500 和 760nm(2.25 至 1.63eV)之间的不同波长得到的结果。Pisarev 等(1976,1977)通过磁光系数与磁场有关的假设解释了这一奇怪效应。

• p. 206 •

值得描述的在 YIG 观测到的另一个效应是:感生各向异性的角度变化(Tucciarone,1977;Antonini 等,1978)。这些作者指出,通过测量线性二向色性作为饱和磁场方向的函数,可以确定对称性,进而确定 Fe^{2+} 进入掺杂 YIG 中的位置。

Buhrer (1969a, 1970)、Wittekoek 等(1973)、Lacklison 等(1973)和 Takeuchi 等(1973)属于第一批注意下列现象的作者:

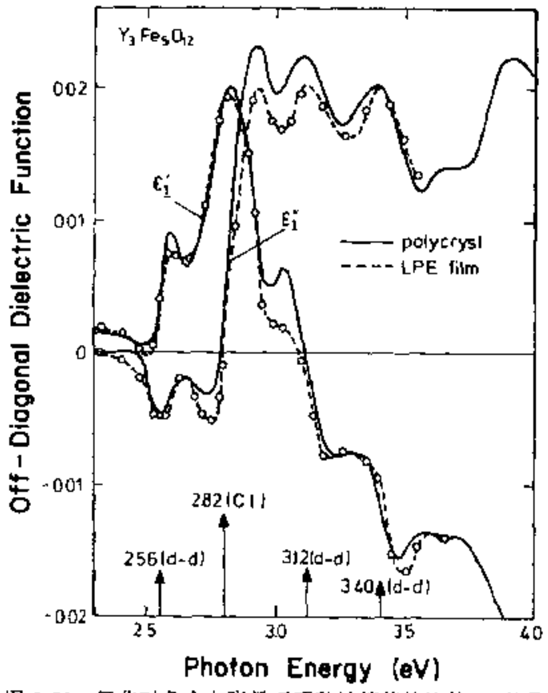


图 2-53 复非对角介电张量元两种计算值的比较:一种是根据多晶体样品的极向克尔效应测量计算(实线);另一种是根据薄膜的法拉第效应测量计算(虚线)。ϵ_1' 是非对角介电张量元的色散部分,而 ϵ_2' 则是它的吸收部分。图下方的箭头指明电荷传递(C.t.)和晶场跃迁(d-d)(Wittekoek 等,1975)

Bi 和某些镧系的置换使 YIG 中的磁光信号有明显增长。Wittekoek 等(1975)进行了有关法拉第和克尔效应作为 Bi 含量的函数的很详细的研究。图 2-55 重现了对它们的块状多晶样品的克尔旋转结果,而图 2-56则是对它们液相外延薄膜的法拉第旋转结果。当 $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$中的 x 从 0 增加到 1 时,在 2.7eV 的负的克尔旋转峰从 −0.02°增加到−0.6°,而在 3.7eV 附近的正峰从 0.18°增加到 0.45°。相应地,法拉第旋转出现在 2.4eV 和 3.3eV 处的两个大峰。对于后者,Wittekoek 等发现了对应 $x=0.5$ 的法拉第旋转率接近 2×10^5deg・cm^{-1} ($\equiv3.5\times10^5$rad・m^{-1})[1]。这一发现促成关于 YIG 置换(不单用一个元素,而且同时用几个元素)的数以百计的论文;有兴趣的读者可参看许多磁学会议的论文集或者 Le Gall 等(1987)的评述。

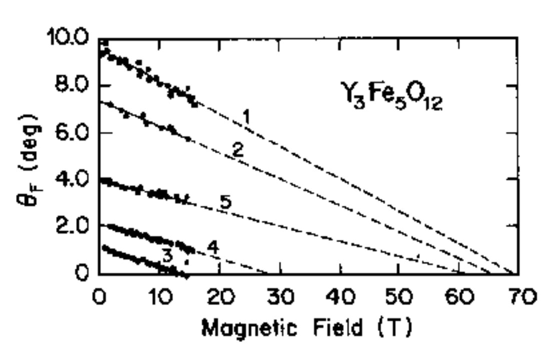


图 2-54 $Y_3Fe_5O_{12}$在室温的法拉第旋转与磁场的关系。波长如下:(1)546nm;(2)560nm;(3)632.8nm;(4)650nm;(5)700nm(Kharchenko,1969)

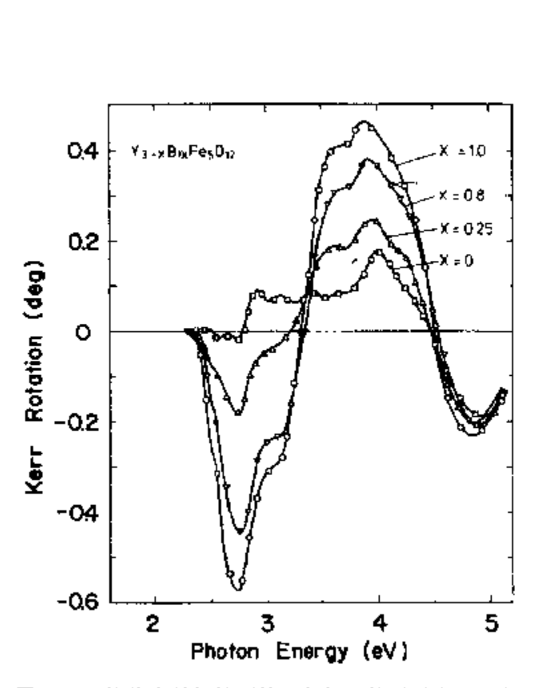


图 2-55 块状多晶钇铁石榴石的铋置换量对室温克尔效应的影响。饱和磁场为 0.2T(Wittekoek 等,1975)

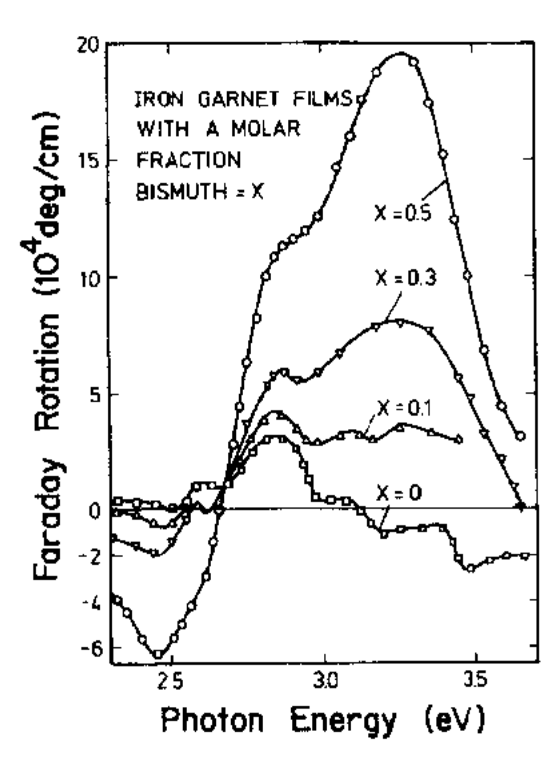


图 2-56 液相外诞生长钇铁石榴石薄膜的铋置换量对室温法拉第旋转的影响(Wittekoek 等,1975)

• p. 207 •

由于热力学原因和晶格常数,用 Bi 完全置换 YIG 中的 Y 对热力学平衡来说是不可

1)原文有误,已改正。——译者注

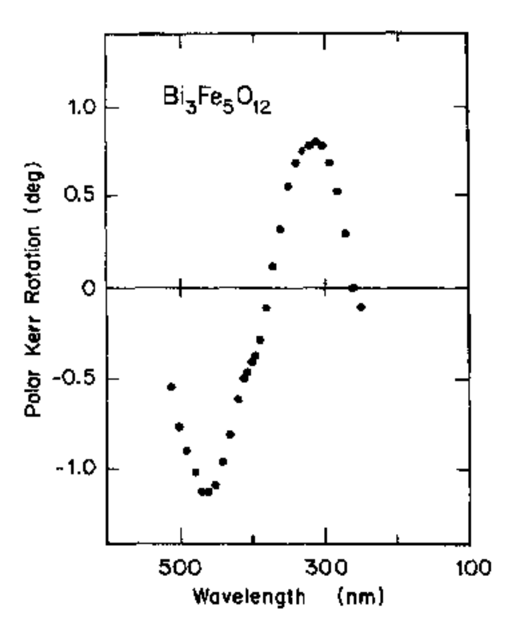


图 2-57 外延 $Bi_3Fe_5O_{12}$薄膜的室温极向克尔旋转(Okuda 等,1990)

能的。实验的固熔体极限是 $Y_{1.12}Bi_{1.88}Fe_5O_{12}$(Geller 和 Colville,1975)。Okuda 等(1990)利用活性离子束溅射技术在单晶石榴石基片上生成 $Bi_3Fe_5O_{12}$外延薄膜,成功地超过这一上限。与 Hansen 等(1984)对 633nm 时法拉第旋转用外推法导出的每单位式每个 Bi 原子的比率 $-2.1\times10^4deg\cdot cm^{-1}$相一致,Okuda 等在室温对 $Bi_3Fe_5O_{12}$测得 $-7.2\times10^4deg\cdot cm^{-1}(\equiv-1.25\times10^5rad\cdot m^{-1})$。在 500nm 时,法拉第旋转在 77K 等于 $-3.7\times10^5deg\cdot cm^{-1}(\equiv-6.45\times10^5rad\cdot cm^{-1})$,而在 300K 则等于 $-2.35\times10^5deg\cdot cm^{-1}(\equiv-4.1\times10^5rad\cdot cm^{-1})$,而且吸收也增加。Okuda 等在室温测得的克尔光谱如图 2-57 所示。它与低 Bi 浓度时的光谱相似(图 2-55),但绝对值增加到一个近 1.2°的最大值,亦即为 $BiY_2Fe_5O_{12}$ 中的两倍。这就把 $Bi_3Fe_5O_{12}$放进室温克尔效应超过 1°的小类材料中,利于作为第三代磁光存储元件的有力候选者,它的最大值出现在比它的竞争者还要短的波长上。尽管 Bi 有置换 YIG 的应用潜力,YIG 的电子结构和由 Bi 置换引起强烈增长的机理还不完全了解。目前已经提出多类型的跃迁,但大部分研究者同意:Bi6p 态(≈2.1eV)的较大自旋-轨道劈裂在增强磁光活性方面应该起决定作用。

• p. 208 •

第三类铁氧化合物是由正铁氧体形成的。它们具有化学式 $M^{3+}FeO_3$,其中 M^{3+}代表三价组的Ⅲ类过渡元素或稀土离子。晶体结构是正交晶系的,相应于畸变的钙钛矿型。所有的 Fe^{3+}离子在晶体学上是等价的,但它们的对等八面体$[FeO_6]$由于畸变比在石榴石中的对称性要低一些。最近邻的 Fe^{3+}离子之间的磁交换是反铁磁性的。然而,自旋的微小倾斜由于反对称性产生一个平行于 c-轴的弱小磁化强度(对 $SmFeO_3$ 除外,其中 $M/\!/a$)。在 Kahn 等(1969)的开拓性工作中报道了 11 种不同正铁氧体的初期磁光测量。同时,Tabor 和 Chen(1969)利用 $YFeO_3$ 研究一种呈现法拉第旋转和双折射的材料的光传播效应。后来,Tabor 等(1970),Clover 等(1971),Chetkin 等(1975),Gomi 等(1979)和 Višnovský 等(1984)都研究了磁光和双折射光学性质。图 2-58 重现了后一组作者在室温对助熔剂生长的 $YFeO_3$ 单晶体的自然(001)面

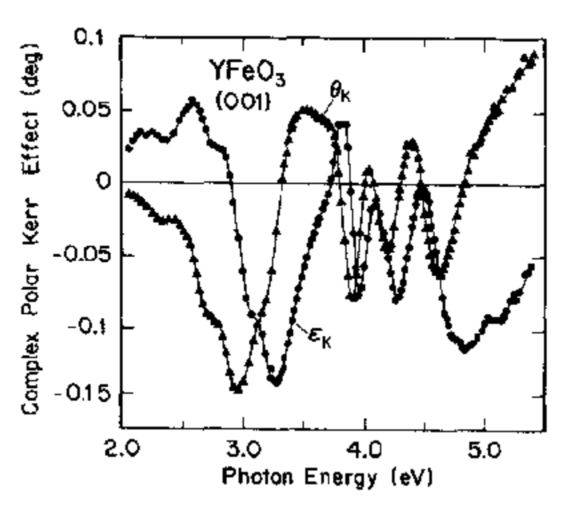


图 2-58 钇正铁氧体 $YFeO_3$的室温克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K(Višnovský等,1984)

获得极向克尔效应光谱。信号是小的，但光谱比石榴石 $Y_3Fe_5O_{12}$的光谱在结构上更完整。一方面，这反映低对称性解除某些态简并的事实；另一方面，它与 Fe_3O_4 中的情况相似(Zhang 等，1983)，在 $Y_3Fe_5O_{12}$中存在来自八面体位置和四面体位置贡献的部分补偿。

Abe 等(1980)研究了 Fe_3BO_6 的法拉第旋转和双折射。该铁硼化合物具有正交晶体结构和弱铁磁性，类似于正铁氧体。Abe 等人报道，沿 a-轴的法拉第旋转在 0.62μm 时为 1400deg・cm^{-1}，这大约为沿 c-轴的旋转的三倍。

・p. 209・

另一种各向异性 Fe 化合物 $FeBO_3$ 的磁光性质也得到研究(Jantz 等，1976；Wolfe 等，1970)。这种铁硼化合物是一种易面弱铁磁体(T_C=348K)，以菱形方解石结构结晶。Jantz 等(1976)报道了它的吸收、法拉第旋转和磁线性双折射。它的吸收是弱可视的，法拉第旋转峰在 2.6eV 处，旋转率为 4270deg・cm^{-1}(≡7.5×10^3rad・m^{-1})。

磁铅石是具有化学式 $M^{2+}Fe_{12}O_{19}$的三元铁氧化合物，其中 M^{2+} 为 Pb，或 Ca，Sr 和 Ba。它们以六角的 $PbFe_{12}O_{19}$结构结晶，铁磁有序的涅耳温度超过 700K。它们沿 c-轴的强磁各向异性使它们适于作为永久磁铁应用。早期的磁光测量是 Kahn 等(1969)、Zanmarchi 和 Bongers(1969)、Drews 和 Jaumann(1969)等进行的。较近是 Shono 等(1982a)对 Ba，Sr 和 Pb 的磁铅石单晶体，以及 Watada(1987)对 Co—Ti 置换的 Ba 磁铅石进行的研究。图 2-59 显示 Kahn 等(1969)所报道的对 $PbFe_{12}O_{19}$的(001)面的极向克尔旋转光谱，以及反尖晶石 $NiFeO_4$ 在约 87%磁饱和强度时的结果。Kahn 等将在 4eV 和 5eV 的峰分别与八面体位置和四面体位置中 Fe^{3+}离子的跃迁联系起来。

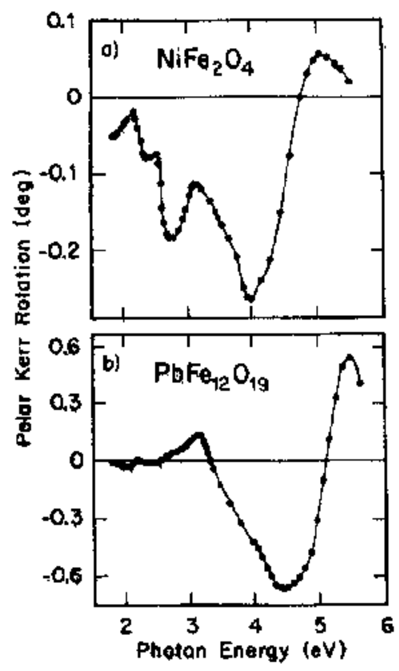


图 2-59　镍铁氧体 $NiFe_2O_4$(a)和磁铅石 $PbFe_{12}O_{19}$(b)的单晶体的室温克尔旋转，外加磁场在 $NiFe_2O_4$ 中提供 87%饱和磁化强度，而在 $PbFe_{12}O_{19}$中提供 93%饱和(Kahn 等，1969)

本小节要叙述的最后一类材料是有序钙钛石 $M_2{}^{2+}Fe^{3+}Mo^{5+}O_6$，其中 M^{2+} 为 Ca，Sr 或 Ba。它们是有序温度在 450K 左右的亚铁磁体。Shono 等人(1981，1982b)报道了对新磨光的热压陶瓷的反射率和极向克尔效应光谱。在克尔旋转中，他们观测到一条中心接近 0.8μm 的类似色散曲线，它与在反射光谱中观测到的等离子最小值近似符合。Shono 等人在磨光的一个月后重复这种测量，发现克尔旋转有约 50%的增长，所以 Sr_2FeMoO_6的峰值旋转达到 0.9°。作者们指出，这种增加是由于表面的某些氧化。实际上，反射最小值呈现减小；用较小的光学常数可使克尔旋转有强烈增长。然而，缺乏定理分析。

2.5.3.4　Co 化合物

在 2.5.2.3 节中，我们指出，Buschow 等(1983)在室温研究了大量的二元 Co 的合金和金属间化合物。Co_3B 和 Co_2Mg 是特别值得叙述的：它们的克尔旋转分别等于 0.25°和 0.28°，这在 Buschow 等所列的材料有最大的克尔旋转。比较详细研究的其他化合物包括

Ga-Co 和 Hf-Co 的金属间化合物。总之，Buschow 等发现克尔信号随 Co 含量的减少而减少，只是光谱的形状有微小变化。

• p. 210 •

对二元化合物 CoS_2 观测到具有更明显结构的磁光光谱(Sato 和 Teranishi，1982)。CoS_2 以立方黄铁矿结构结晶，在约 120K 铁磁有序。根据对单晶体在 4K 的反射磁圆二向色性测量，Sato 和 Teranishi 计算了克尔旋转，并发现在 0.82eV 有旋转为 1.1°的尖峰。对反射率的一个检验表明，峰值能量接近等离子最小值，表明可能发生某些增强效应。图 2-60显示非对角介电张量元素的吸收(ε_1'')和色散(ε_1')部分；其中可清晰地看到在 0.8eV 的能带间跃迁。Sato 和 Teranishi 推测这种结构是 Co^{2+}的 $3d^7$ 低自旋组态中的$^2E\rightarrow^2T_1$ 跃迁。

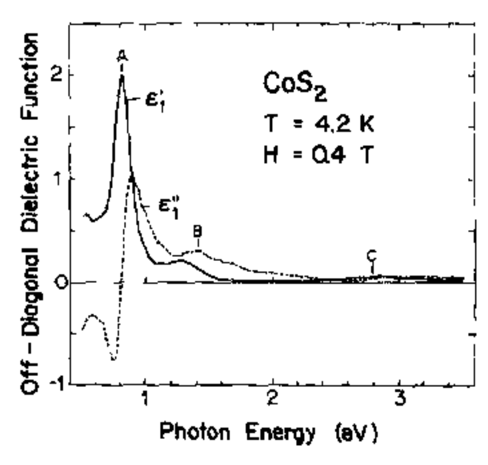


图 2-60 CoS_2 单晶体在 4.2K 的非对角介电张量元的色散(ε_1')和吸收(ε_2'')部分(Sato 和 Teranishi，1982)

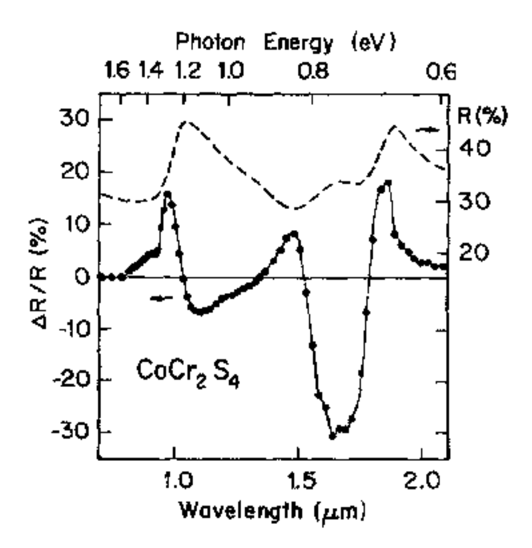


图 2-61 $CoCr_2S_4$ 陶瓷在 80K 的反射圆二向色性(实线)和反射比(虚线)(Ahrenkiel 等，1973)

在三元 Co 化合物中，对尖晶石型结构有最大量的磁光数据。这些钴尖晶石还包括前节已经讨论的含 Fe 尖晶石，而含 Cr 的则保留在本节，因为它的磁光信号是唯一由钴引起的。$CoCr_2O_4$ 和 $CoCr_2S_4$ 是(正)尖晶石，它们分别在低于 96 和 235K 时亚铁磁有序。它们都是绝缘体。图 2-61 显示由 Ahrenkiel 等人(1973)所报道的对 $CoCr_2S_4$ 热压粉末在 80K 的反射磁圆二向色性 $\Delta R/R$ 和反射率 R。在长波长处反射率的能级断开表明非金属特性。反射磁圆二向色性在 1.6μm 处有一个的 −30%大峰。利用椭圆率的关系式 $\tan\varepsilon_K=-\Delta R/4R$，计算出克尔椭圆率的最大值为 4.2°。利用 Kramers-Kronig 关系，Ahrenkiel 等(1974)测量并计算了克尔旋转，发现峰值旋转为≈−4°。计算出的法拉第旋转等于 $1.3\times10^6deg\cdot cm^{-1}$($\equiv2.27\times10^6rad\cdot m^{-1}$)。在这个能量范围的大磁光信号推测是处于四角对称的 Co^{2+}的晶场劈裂能级之间的跃迁引起的。对 $3d^7$ 组态的自由离子基态是$^4F_{9/2}$，它具有一个^4P 项位于约 1.8eV 高的能量。四角晶场(T_d)将^4F 项劈裂为$^4A_2(F)$，$^4A_2(F)$和$^4T_1(F)$。自旋-轨道相互作用将激发的$^4T_1(F)$劈裂为 Γ_6，Γ_8 和 $\Gamma_8+\Gamma_7$，而基态项$^4A_2(F)$变换成类似 Γ_8。变换将基态进一步劈裂为具有 $J=-3/2,-1/2,1/2,3/2$ 的塞曼多重态，以及激发态。在低温($kT\ll E_{exc}$)，只有具 $J=-3/2$ 的基态被占据，而右旋和左旋圆偏振光的选

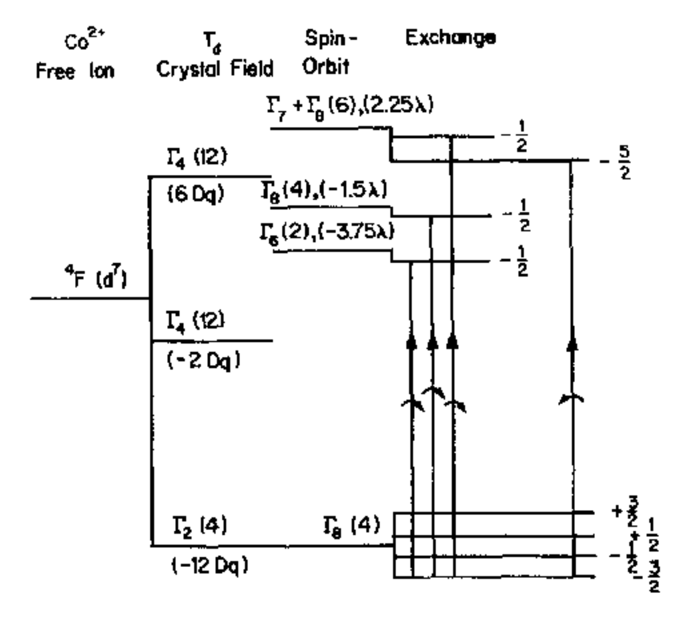


图 2-62 Co^{2+}能级图(支配因素:四角晶场,自旋-轨道和交换相互作用)及右旋和左旋圆偏振光的偶极允许跃迁(Ahrenkiel 等,1973)

择定则造成圆二向色性(图 2-62)。Ahrenkiel 等(1975b)也详细研究了在置换尖晶石 $Co_xCd_{1-x}Cr_2S_4$ 中在接近 1μm 处的跃迁。他们观测到,随 x 的增加有跃迁能量的一个红移和强度的非线性增长。对 $x=0.25,0.75$ 和 1,克尔椭圆率的峰值从$-3.9°$变化到$-4.3°$和 $1.9°$。Ahrenkiel 等(1975b)把这个峰归结是从基态$^4A_2(F)$到$^4T_1(P)$项的跃迁引起的,并论证:P 项较之 F 项有较大的空间范围,使得进入$^4T_1(P)$态的跃迁更容易有重叠效应。

· p. 211 ·

在 $CoCr_2S_4$ 以及在置换的 Co 铁氧体中,图 2-50 表明 Co 次晶格的磁化强度与外加磁场反平行(根据图 2-62 的基态是 $J=-3/2$)。然而,如果 $CoRh_xFe_{2-x}O_4$ 中的 x 超过(1.2—1.5)之间的值,则铁次晶格的磁化强度小于 Co 次晶格的磁化强度,后者将平行于外加场。这对 $CoCr_2O_4$ 同样是正确的,因为 Cr 次晶格是以螺旋自旋排列有序化,允许来自四角配位的 Co 次晶格占优势。图 2-63 显示 $CoRh_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ 和 $CoCr_2O_4$ 的热压粉末在 80K 的反射磁圆二向色性(Ahrenkiel 和 Coburn,1975)。当与 $CoCr_2S_4$ 比较时,光谱的横坐标变换可以识别。第二个重要差别是:从磁化物到氧化物,绝对值少了一个约为 3 的因数。如同吸收测量所证实的,这种差别来源于谐振子的长度;如果比较在加 Co 的 ZnS 和 $Co^{2+}(T_d)$的跃迁也可发现。它表明多数谐振子长度来源于钴 d 态与配位轨道的重叠。

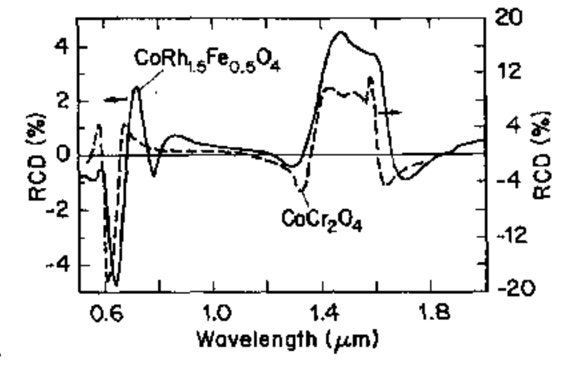


图 2-63 $CoCr_2O_4$(虚线)和 $CoRh_{1.5}Fe_{0.5}O_4$(实线)陶瓷样品在 80K 的反射圆二向色性(Abrenkiel 和 Coburn,1975)

· p. 212 ·

在具有普遍化学式 X_2YZ 的 Heusler 合金中间,对 X=Co,Z=Al 或 Ga,Y=V,Cr,Mn,Fe,Zr,Nb,Mo,Ta 和 Hf,

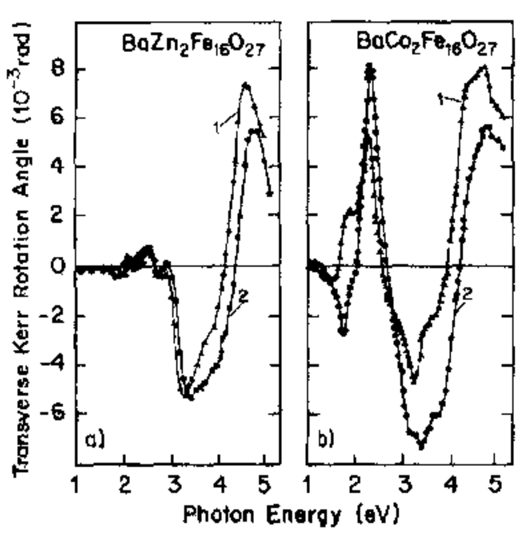


图 2-64 铁平面型铁氧体 $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$和 $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$的室温横向克尔旋转。样品都是单晶体;入射角为65°(1)和 70°(2)(Vockov 等,1980)

Buschow 和 van Engen(1981d)研究了它们的磁光性质。极向克尔旋转一般低于 0.1°;但对 Y=Fe 除外,它的克尔旋转和椭圆率达到最大值为 0.4°。如果 Co 和 Fe 相互交换它们的代表位置,亦即在 Fe_2CoZ 合金中,则可发现相同的特性。在评论中,Buschow(1988)对 Heusler 合金较为详细地讨论了 Co_2FeGe 和 Co_2FeSi:它们显示相似的克尔旋转。

Voekov 和 Zheltukhin(1980)研究了所谓铁平面型铁氧体的横向克尔旋转。铁平面型铁氧体是六角钡铁氧体,例如$BaM_2Fe_{16}O_{27}$,$Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$,$Ba_3M_2Fe_{24}O_{41}$和$Ba_4M_2Fe_{36}O_{60}$,其中 M 是二价阳离子,例如 Zn,Fe 或 Co。图 2-64 显示 $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$和 $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$在入射角为 65°和 70°时的横向克尔效应(Voekov 和 Zheltukhin,1980)。钴的置换清晰地在近 2eV 处产生一个峰,旋转角为≈8×10^3rad(≡0.46)。

2.5.3.5 Ni 和 Cu 的化合物

• p. 213 •

Ni 和 Cu 的化合物的磁光性质比 Mn,Fe 或 Co 化合物受到少得多的注意。这反映下列事实:一方面 3d 壳层填充的增加,一般导致磁矩和有序温度的减少;另一方面,许多 Ni 化合物是反铁磁有序,而含有单价 Cu 的则完全没有永久磁矩。

例如,一个简单的 Ni 化合物是 NiO。它以 NaCl 型结构结晶,在≈524K 呈反铁磁有序。据我所知这种化合物的克尔光谱还没有发表过,但利用激光器进行线性磁双折射的测量已用于研究远程序参量(Germann,1974)。

在三元 Ni 化合物中,我们在 2.5.3.3 节中讨论过 Ni 铁氧体。图 2-59 的结果指出,Ni 对低于 2eV 的 $NiFe_2O_4$ 克尔旋转光谱有一些贡献。对于 Heusler 合金 $Ni_{3-x}Mn_xSn$,来自 Ni 的贡献很小。有较多兴趣的是 NiMbSb 的克尔旋转,它以 Heusler Cl_b 结构结晶。图 2-65 显示 NiMnSb 的极向克尔旋转和椭圆率,以及 PdMnSb 和 PtMnSb 的相应光谱(van Engen 等,1983)。然而,这三种材料的信号大小是相似的;NiMnSb 的光谱更为完整,并且对 $\hbar\omega<2.5$eV 与在 PtMnSb 种所发现的也更为相似(图 2-39)。能带结构计算(de Groot 和 Buschow,1986)指出:与 PtMnSb 相似,在 NiMnSb 中费米能落入多数自旋态密度的一个间隙,而对 PtMnSb,两个自旋方向都显示正常金属特性。NiMnSb 和 PtMnSb 之间的差别是定量的。前者的 E_F 落入间隙的中间;而后者的 E_F 刚好落在价带之顶,允许自旋-轨道劈裂把 $m=+1$ 态推到 E_F 之上。在较近的计算中,磁光效应的不同尺度是由终态引起的(Wijngaard 等,1989)。作者们发现,标量相对论效应(像质量-速度和 Darwin 项)对具有 Pt 6s 特性的 Γ_1 态的能量的影响,要比具有 Ni 6s 特性的态强一些;所以把 PtMnSb 的这个态移到少数自旋价带顶部之上约 1eV。面在 NiMnSb 中这个能量间隔是≈4.2eV。

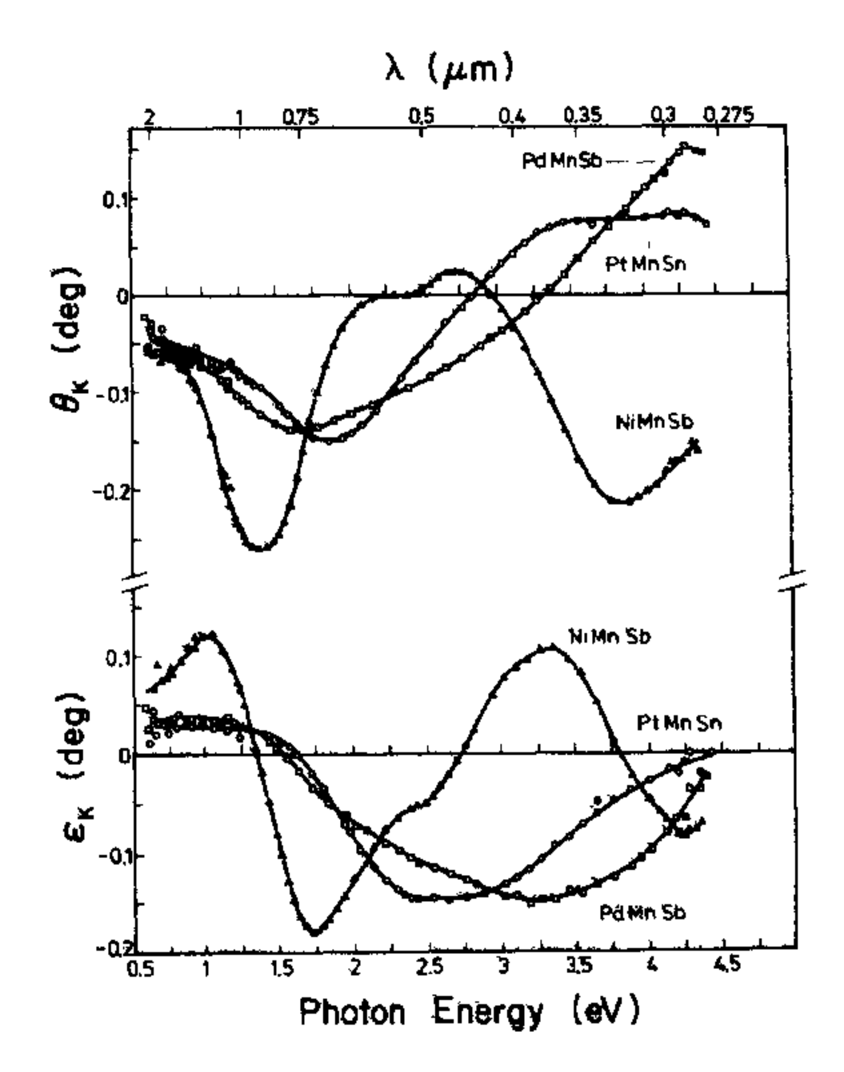


图 2-65 PbMnSb，NiMnSb 和 PtMnSn 的多晶块状样品的室温极向克尔旋转（上方）和椭圆率（下方）(van Engen 等，1983)

· p. 214 ·

对钾-镍氟化物有相当出色的工作(例如参看：Pisarev 等，1974)。$KNiF_3$ 和 Rb_2NiF_2 是反铁磁体，涅耳温度分别为 246K 和 90K。$RbNiF_3$ 呈亚铁磁有序 $T_N=139K$。Pisarev 等确定和分析了这些 Ni 化合物在 6—300K 的温度范围内的光吸收以及磁圆和线性的二向色性。根据他们在近 2eV 处的谱线的精细结构，他们推知：${}^3A_2 \to {}^1E$ 的跃迁具有来自激子，激子-光子和激子-光子-磁子跃迁的分量。

Arend 等(1975)研究了$(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ 的吸收和法拉第旋转。这种材料是具有普遍化学式$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2M^{2+}X_4$ 的一种准二维材料，其中 $n=0,1,2,\cdots,10$；M^{2+}为二价 3d 离子(大多数是 Cu 或 Mn)，而 X 为 Cl 或 Br。对$(CH_3NH_3)_2CuCl_4$，层内和层间的交换都是正的，导致在低于 9K 时铁磁有序；而对 $n\geqslant 2$，层间交换是负的，呈反铁磁有序。图 2-66 重现由 Arend 等(1975)报道在高于和低于居里温度的法拉第旋转光谱。在 0.9 和 0.75μm 的峰分别归结为由 $\Gamma_{13}\to\Gamma_{14}$和 Γ_{15}的跃迁引起的，其中始态和终态是自由离子$(3d^9)^2D$ 态的晶场劈裂态；这是由对围绕 Cu^{2+}离子的 Cl 八面体的一个四角畸变引起的。

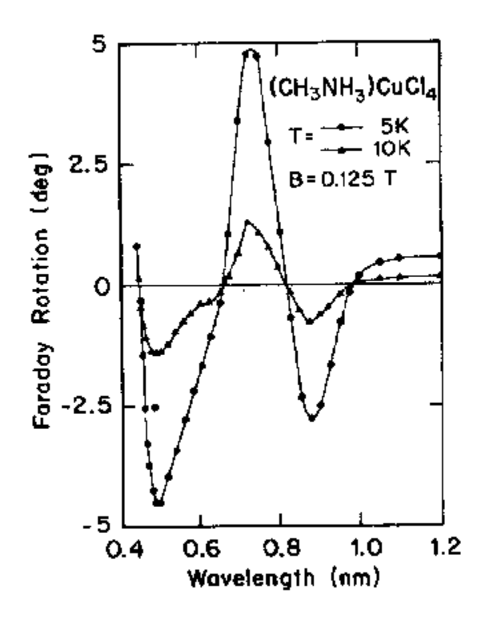


图 2-66 $(CH_3NH_3)CuCl_4$ 单晶体在高于和低于居里温度 9K 时的法拉第旋转(Arend 等,1975)

• p.215 •

高 T_c 超导体可看成含有 Cu^{2+} 的掺杂反铁磁绝缘体(亦即 La_2CuO_4,$YBa_2Cu_3O_{6.5}$)。原则上,利用磁光学可以研究 Cu 与近邻的相互作用和它们在加杂时的变化。然而,困难来自光学性质的大的天然各向异性(Schoenes 等,1990a)和某些材料中的孪晶。通过精巧的磁光模拟实验来检验对这些氧化物的任意子超导理论。Lyons 等(1990)报道了在没有外磁场和自发磁化强度情况观测反射圆二向色性(亦即极向克尔椭圆率)。另外,Speilman 等(1990)在一个相当灵敏的圆双折射实验中,$YBa_2Cu_3O_7$ 对薄膜没有观测到偏振方向的非互易旋转。所以,这时不清楚任意子超导电性的概念能否应用到高 T_c 超导体;但是,预期在将来会进行许多严格的磁光实验。

2.6 镧系材料

镧系材料的磁性与部分填充的 4f 壳层紧密相关。4f 电子和 3d 电子的主要差别是前者的强局域化。由于镧系材料的有序温度一般要低一至两个数量级,因此将纯镧系(不含 3d 元素)材料排除在许多实际应用之外。另外,强局域化使得用晶场模型来描述 f 态更合适。因此,除了某些"稀有"的 Ce,Pr,Sm,Tm 和 Yb 化合物之外,对磁性都在理论上很了解。已经获得某些镧系的磁性和磁光性质的典型特征。虽然对某些镧系材料报道了许多引入的磁光结果,但对其他镧系材料还没深入研究,因为 4f 的结合能太大,可容纳能量在高达 6eV 能量范围(普通在磁光学使用)的光学激发。在第一小节,我们将看到唯一例外,也就是 Gd,根据报道对它的磁光测量范围扩展到 12eV。如引言所述,f 系统的磁光性质已由 Reim 和 Schoenes(1990)作了综合评述,因此在本节和下节(锕系)给出总结多于叙述有用数据。

2.6.1 基本 4f 金属

在 14 个镧系元素中,只对 Gd,Tb 和 Dy 磁光性质进行了研究,其中 Gd 存在最完整的数据(Lambeck 等,1963;Erskine 和 Stern,1973a;Erskine,1976,1977)。Lambeck 等测量了法拉第旋转,Erskine 等在入射角 30°下确定纵向克尔效应。根据磁化强度成线性的部分和磁光常数,Erskine 和 Stern(1973a)计算了非对角电导率。图 2-67 表示对 $\sigma_{1xx}(\omega)$ 和 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$ 的结果,包括利用同步辐射得到的数据(Erskine,1976,1977)。水平虚线是自由电子对 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$ 的贡献的估值(参看 2.2.2.5 节)。在 2 和 4eV 的峰是 p→d 跃迁引起的;双峰结构是 5d 能带共价劈裂的结果。近 6 和 8eV 处的结构归结为 f→d 跃迁;这时双峰归结为发射过程产生空穴的各种屏蔽机理。Reim 和 Schoenes(1990)主张:这个双峰可

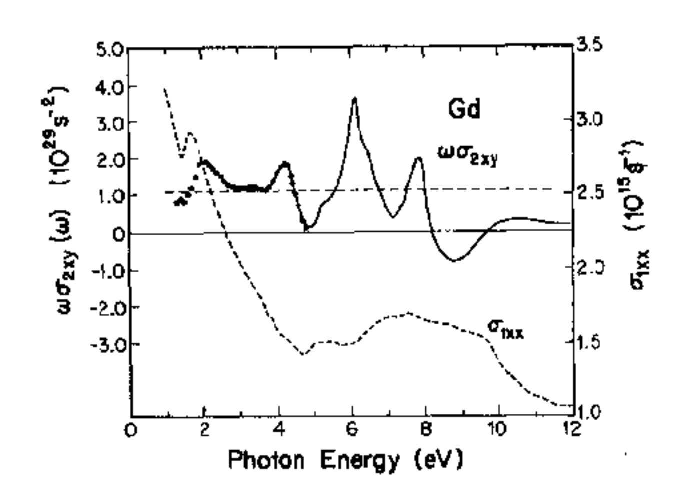


图 2-67 多晶 Gd 薄膜的对角电导率 σ_{1xx}的吸收部分和角频率与非对角电导率吸收部分的乘积 $\omega\sigma_{2xy}$(Erskine,1976,1977)

能还反映 5d 能带的共价劈裂。

• p. 216 •

对 Tb 和 Dy 在能量范围从 1 至 4eV 的非对角电导率和光子频率的乘积已有报道(Erskine,1975)。对解释这些光谱很少尝试;但表明 Dy 在 4eV 以上的一个明显的峰可能是由于 f→d 跃迁引起的。

2.6.2 镧系化合物

大量的对镧系材料的工作是对化合物进行的。对镧系合金(包括非过渡元素的元素)存在很少数据。因为这些混合 3d-4f(以及 3d-5f)系统保留在本章的 2.8 节,所以有关纯镧系合金将在本小节化合物之下叙述。

2.6.2.1 轻镧系化合物

类似于大多数镧系材料,铈与硫族元素 S,Se,Te 以及与磷族元素 N,P,As,Sb,Bi 形成 NaCl 型化合物。除了具有不稳定价的 CeN 外(Baer 和 Zürcher,1977;Patthey 等,1986),其他都是反铁磁有序,涅耳温度范围从 2.2 到 2.5K。图 2-68 显示 CeSb,$SeSb_{0.75}Te_{0.25}$和 CeTe 的复合克尔效应(Reim 等,1986)。在 2K 时,5T 的磁场对 CeSb 足够得到饱和磁矩 2.06μ_B/Ce;而 $CeSb_{0.75}Te_{0.25}$和 CeTe 处于中间自旋态,具有减缩的磁矩。克尔信号比在任何 3d 系统中的要大;事实上 CeSb 的旋转为 14°,是在这个光频段中任何材料的最大旋转。比较这三种化合物,可以观测主结构位移从 CeTe 的 2eV,到 $CeSb_{0.75}Te_{0.25}$的 1eV,而在 CeSb 则是低于这一测量边界 0.5eV。$\sigma_{1xy}(\omega)$和 $\sigma_{2xy}(\omega)$的计算表明主结构位于相同能量,排除一种能带内效应或增强效应(Schoenes,1987)。另外,对角电导率表明,峰也在相同的能量处,具有的谐振子长度可用原子波函数对 f→d 跃迁进行计算(Scboenes 和 Reim,1985),因此证实:光学和磁光结构是由 $4f^1→4f^0$ 跃迁引起的。Ce 化合物始态能量的确定,成为稀土和中间价物理中最有争议的问题之一,而磁光结果对解决明显矛盾有巨大贡献。

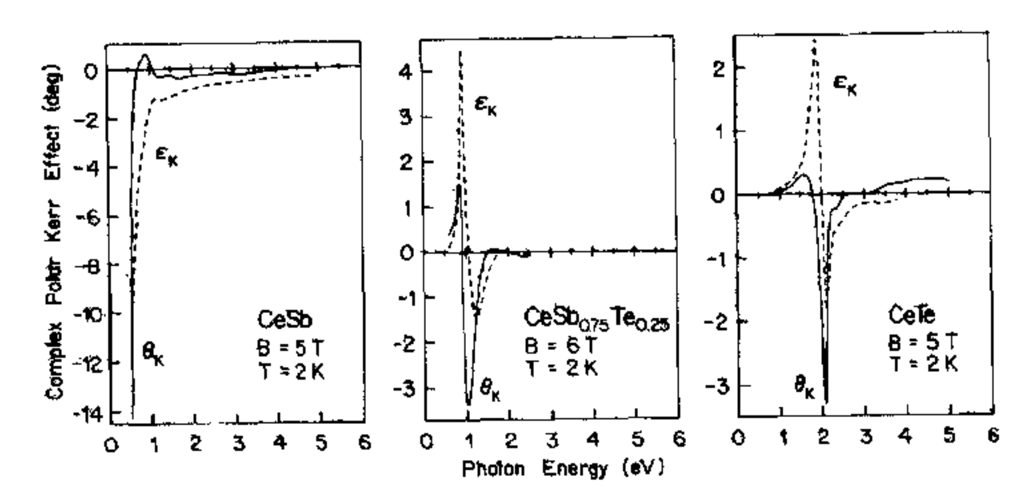


图 2-68 CeSb,$CeSb_{0.75}Th_{0.25}$和 CeTe 在 2K 的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ϵ_K。注意:在这个图和许多后来的镧系和锕系化合物的克尔效应中,符号已与原文反号,为了保持本章关于正旋转的一致定义(Reim 等,1986)

· p. 217 ·

磁光学也用来研究 $CeRh_3B_2$ 的 4f 态(Schoenes 等,1991)。这种材料的 T_C=115K,这是含非磁元素的任何已知 Ce 化合物的最高居里温度,由此引出铑 4d 电子巡游铁磁性可能性的问题(Dhar 等,1981)。事实是 La 对 Ce 的置换导致磁有序的消失和 $LaRh_3B_2$ 的超导电性,然而,对这样的解释有争论(Shaheen 等,1985)。如果假设磁性与 Ce 有关,则小有序磁矩≈0.38μ_B/f.u.仍需解释。在 10K 和 4T 的磁场的磁光测量表明信号只有 0.1°,但 $\sigma_{2xy}(\omega)$ 光谱清楚显示在 1.0 和 1.3eV 的峰,它们分别归结为 $4f^1(^2F_{7/2})\rightarrow4f^05d$ 和 $4f^1(^2F_{5/2})\rightarrow4f^05d$ 引起的(Schoenes 等,1991)。这可推论:$CeRh_3B_2$ 中的 4f 态应该用 Kondo 效应减少磁矩的局域化图像来描述。

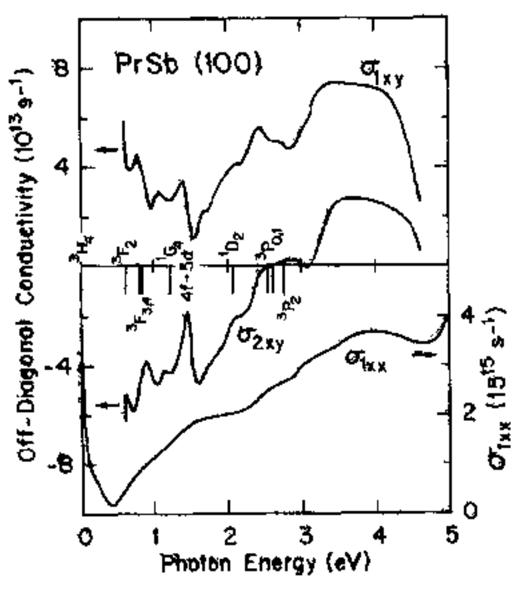


图 2-69 PrSb 单晶体的非对角电导率的吸收(σ_{2xy})和色散(σ_{1xy})部分以及对角电导率的吸收部分 σ_{1xx}。非对角电导率是根据在 15K 和 10T 的磁场进行的克尔效应测量计算的,垂直线标明从 f^2 自由离子组态的 $^3H_4$ 基态到激发态的能量间隔(Schoenes 等,1990b)

· p. 218 ·

Pr^{3+} 的 $f^2(^3H_4)$ 自由离子组态倾向于产生在八角晶场中的单重基态。应用大磁场可感应足够磁化强度,以便进行磁光测量。有对 PrSb 单晶体极向克尔效应测量的报道(Schoenes 等,1990b)。在 15K,10T 的磁场感生 0.9μ_B/f.u.的磁矩,并在等离子最小值的 0.4eV 附近测量到克尔椭圆率达−1.4°。这些测量的主要目的在于决定 f→d 跃迁能量,以便检验处于低位对称的 Pr^{3+} 离子是否适合在其他材料中引起磁光信号的增长。图 2-69 表示对角电导率的实部以及非对角电导率的实部和虚部。根据对这些光谱的比较和所有结构除一个结构外在低于 3eV 都是

带内 $4f^2$ 跃迁的判断，Schoenes 等(1990b)推论：$4f^2 \rightarrow 4f^1 5d$ 跃迁在 1.4eV 处发生。这比在 CeSb 中的高 1eV，与用超晶胞计算推出的结合能的差值十分一致(Norman 等，1985)。因此，Pr^{3+} 确实是一种用于结合材料的合适离子。

第二个镧系元素是钕。它的所有单硫族化合物和单磷族化合物几乎都是反铁磁有序的，除了 NdN 呈铁磁有序外(Hulliger，1979)。Brändle 等(1989)报道了 NdS 的光学和磁光性质。图 2-70 显示对一个劈裂开晶体的(100)取向表面所测量的反射率。对三价镧系元

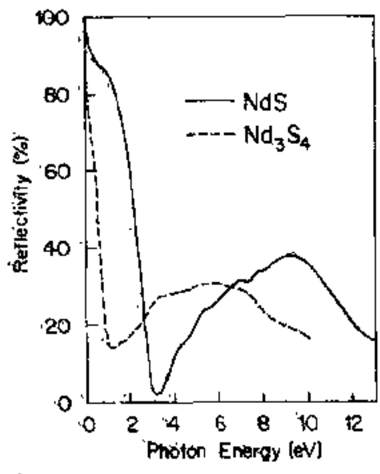


图 2-70 裂开的 NdS 单晶体(Brändle 等，1989)和磨光的 Nd_3S_4 单晶体(Schoenes，1988a)的室温正常入射

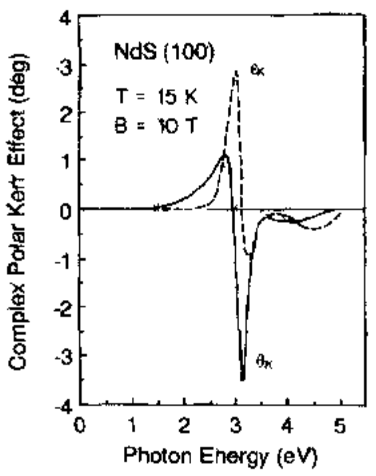


图 2-71 NdS 单晶体在 15K 和 10T 的磁场中的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ϵ_K (Brändle 等，1989)

素的单硫族化合物来说，这个光谱是非常特殊的。它表明一个陡峭的等离子边沿一般移向低能量方向，从硫化物到硒化物再到碲化物，这是由于单位体积自由载流子浓度随晶格常数的增加而减少引起的。对高于深反射率最小值的能量，光谱是由价带(阴离子 p 态和阳离子的 d 和 s 态形成的)向导带(主要由阳离子 5d 态形成的)的跃迁所支配的。图 2-71 表示同一材料在 15K 和 10T 磁场的复极向克尔旋转。在这些外界参量下的磁化强度等于 $0.81\mu_B$/f.u.，近似为自由离子值 $3.27\mu_B$/f.u. 的 1/4。克尔光谱是由在 3eV(亦即接近等离于最小值)的结构所支配的。附加的小峰在近 4.5eV 处发生。对非对角电导率的计算(图 2-72)允许对这种不同结构做分配。可以认识到：θ_K 和 ϵ_K 在近 4.5eV 处的较小结构转换成在 σ_{1xy} 和 σ_{2xy} 中的主结构；这些归结为 $4f^3 \rightarrow 4f^2 5d$ 跃迁引起的。然而，在近等离子最小值处的大克尔信号转换成次要结构，因此，这主要是由式(2-42)和式(2-43)中的前因数 A 和 B 的谐

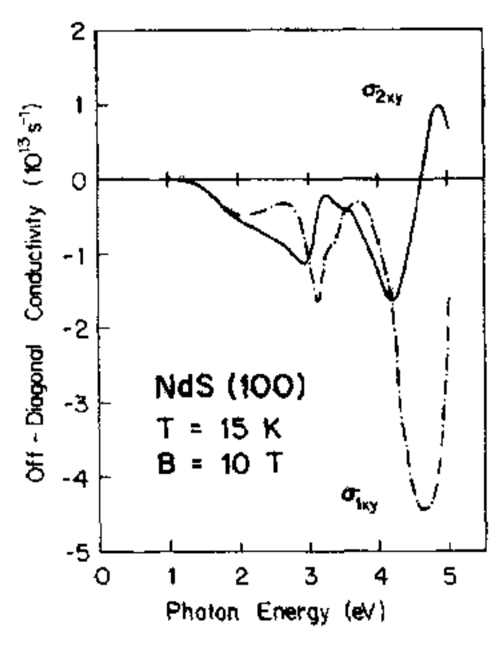


图 2-72 NdS 的非对角电导率的色散(σ_{1xy})和吸收(σ_{2xy})部分；它们是根据图 2-70 和图 2-71 的数据计算的(Brändle 等，1989)

振引起的(Brandle 等,1989)。

· p. 219 ·

钕和硫还可形成铁磁化合物 Nd_3S_4,$T_C=47K$。Schoenes 等(1988a)用磨光的单晶体研究了它的光学和磁光性质。反射光谱(图 2-70)显示等离子最小值在近 1eV 处,这反映在 Nd_3S_4 中的 $1/3\ e^-/Nd$ 与在 NdS 中的 $1\ e^-/Nd$ 比较,形式上具有较小的自由载流子密度。复克尔效应(图 2-73)表示:最大信号在近等离子最小值处且较弱,但在 4.5eV 邻近有已解决的结构。如同在 NdS 中,$\tilde{\sigma}_{xy}$的计算揭示:磁光活性跃迁,亦即 $4f^3 \to 4f^2 5d$ 跃迁发生在近 4eV 处;θ_K 和 ϵ_K 在近 1eV 处的峰主要是光学常数的效应(Schoenes 等,1988a)。图 2-74 表示 $4f^3 \to 4f^2 5d^1$ 的一个原子耦合简图;这一跃迁解释了在吸收光谱中的 S 形(亦即抗磁的)类型。在终态的各种相互作用是以减少能量为序来考虑。最大的劈裂是由 5d 态的晶场的立方部分引起的,随后的是四角部分。第三项是激发电子到剩余的 $4f^2$ 态在平行和反平行取向之间的能量差。自旋守恒要求进入 $S_T=3/2$ 态的跃迁。第四项是 $4f^2$ 态的总自旋角动量和轨道角动量之间的自旋-轨道相互作用。偶极子容许跃迁要求 $\Delta J=0,\pm1$。而 $\Delta J=0$ 导致具有相似份量的右旋和左旋圆偏振光的跃迁;具有 $\Delta J=-1$ 和 $+1$ 的跃迁分别给出对 σ_{2xy}的负信号和正信号。

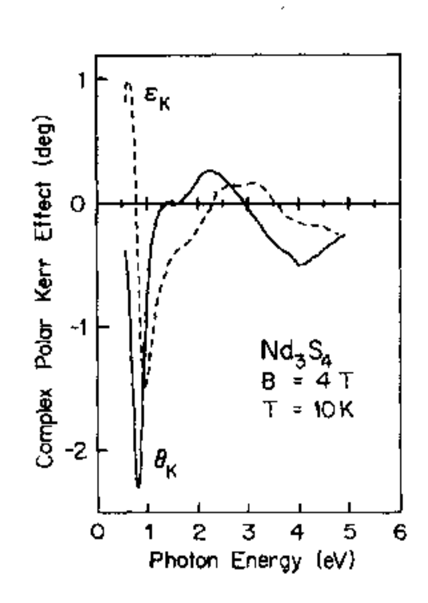


图 2-73 Nd_3S_4 单晶体在 10K 和磁场 4T 中的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ϵ_K (Schoenes 等,1988a)

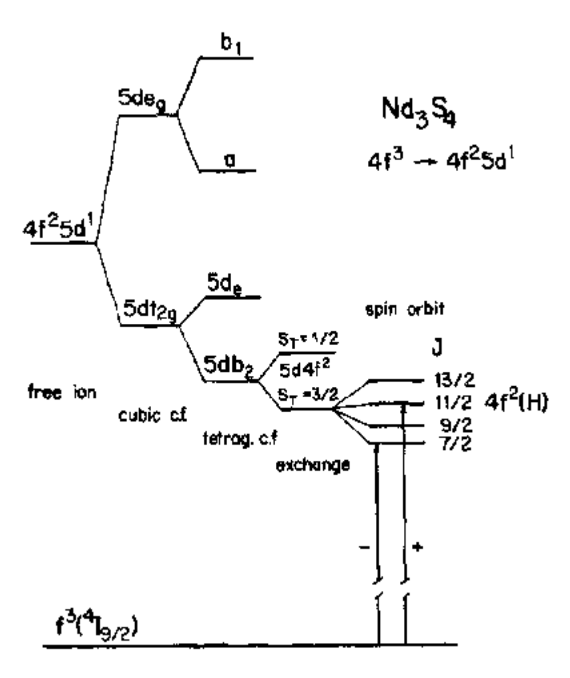


图 2-74 Nd_3S_4 中的跃迁 $4f^3 \to 4f^2 5d^1$ 耦合简图以及右旋和左旋圆偏振光的偶极允许跃迁

· p. 220 ·

McGuire 和 Gambino(1987)研究了镧系元素 Pr,Nd,Gd,Tb 和 Dy 与 Au,Cu 和 Al 的二元合金非晶态薄膜的法拉第旋转。发现这些薄膜有许多呈现散磁有序,这意味着原子磁矩由于混乱的晶场而分散在一个半球内(Coey 等,1981)。在 3T 观测到的磁化强度约为所有原子磁矩平行取向的期望值的一半。图 2-75 表示 Nd 合金的法拉第旋转光谱。Nd 是镧系中给出最大信号的元素。McGuire 和 Gambino(1987)发现在某个波长处的一个宽峰;这个波长近似对应于空 $4f^4$ 态对 E_F 的能量间隔,如同 Lang 等(1981)对 Nd 金属推出

的；推测这个法拉第旋转峰是 5d 电子进入这个 $4f^4$ 态的跃迁。

· p. 221 ·

下个也是最后的轻镧系元素是钐。在发现加压 SmS 的半导体→金属相变（Jayaraman 等，1970）之后，Sm 的单硫族化合物在 70 年代引起广泛兴趣。已知在金属相中，Sm 的价处于二与三之间，亦即基态是 $4f^5$ 和 $4f^6$ 波函数的线性组合。在 Sm 的单硫族化合物中，中间价相是非磁性的，也没有磁光光谱被报道。然而，半导体 SmTe 的磁圆二向色性光谱已被进行过测量（Suryanarayanan 等，1972）。Sm 的自由离子基态是 $4f^6(^7F_0)$，故磁光信号很小。不过，Suryanarayanan 等检测在近 3 和 3.7eV 处的两个 S-形结构，它们分别归结为 $4f^6(^7F_0)\rightarrow 4f^5(^6H)5de_g$ 和 $4f^6(^7F_0)\rightarrow 4f^5(^6F)5de_g$ 的跃迁。

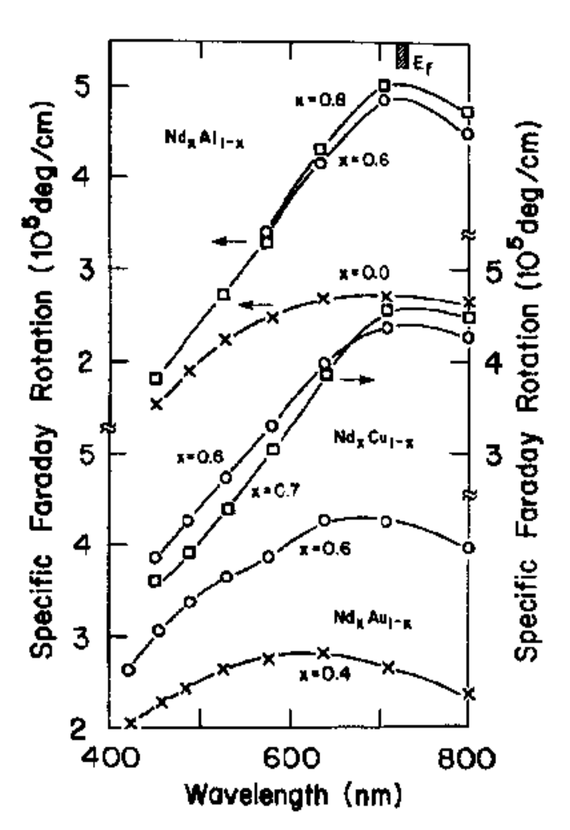


图 2-75 Nd_xAl_{1-x}，Nd_xCu_{1-x}和 Nd_xAu_{1-x}非晶态薄膜在 1.6K 和 3.4T 磁场中的单位长度法拉第旋转与波长的关系。波长对应于空 f 态与 E_F（标于图上方）的能量差（依照 McGuire 和 Gambino，1987）

2.6.2.2 具有半满 f 壳层的镧系化合物

本小节大部分专注于 Eu^{2+}化合物；因为据我所知，非磁性元素的 Gd^{3+}化合物没有用磁光手段研究过。在本小节末尾将简单讨论 Gd 的含 Al，Cu 和 Au 的非晶态合金。镧系材料的最大量磁光工作是对铕的单硫族化合物进行的。自 Matthias 等人（1961）发现半导体 EuO 的铁磁性以来，对这些材料已获得有关磁性和磁光性质的典型特性。发现的第一个显著的磁光效应是吸收边沿的交换-感应红移（Busch 等，1964）。随后，在铁磁相中观测到偏振面的非常大的旋转（Greiner 和 Fan，1966；Suits，1966）。图 2-76 表示（100）织构 EuS 薄膜在确保饱和的外界参量下的法拉第旋转的较近数据（Schoenes，1979）。还表示利用 Kramers-Kronig 关系从法拉第旋转光谱计算出的法拉第椭圆率，并与 Ferré（1974）的直接测量一致。法拉第旋转率达到最大值为 $2.5\times10^6 deg\cdot cm^{-1}(\equiv 4.4\times10^6 rad\cdot m^{-1})$，它与 EuSe 和 EuTe 的相似值，是在这个光谱段中任何材料的最大值。利用类似于对 Nd_3S_4 显示的图 2-74 的原子耦合简图（Schoenes，1975），解释了这个磁光光谱的形状。从 $4f^7(^8S_{7/2})$基态到具有 $J=5/2$ 和 9/2 的 $4f^65d^1$ 态发生偶极子容许的强偏振关系跃迁。$5d^1$ 态由八角晶场劈裂成 t_{2g}态和 e_g态，在 EuS 中造成中心在 2 和 4eV 附近的两组结构。S-形曲线的高能边肩推测是具有 $\Delta J=0$ 的自旋倒转跃迁引起的。最后一个推测还获得下列观测的支持：在 EuTe（Schoenes，1975；Schoenes 和 Wachter，1977a）和 EuSe（Schoenes 和 Wachter，1977b）中的反铁磁相；当样品的净磁化强度减少时这个峰长大。图 2-77 显示对

· p. 222 ·

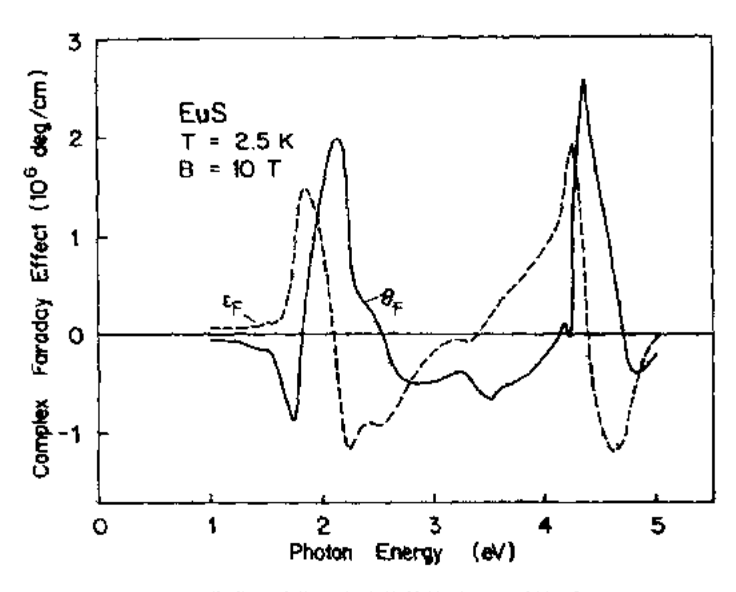


图 2-76 磁饱和的 EuS 薄膜的单位长度法拉第旋转 θ_K 和椭圆率 ϵ_K(Schoenes,1979)

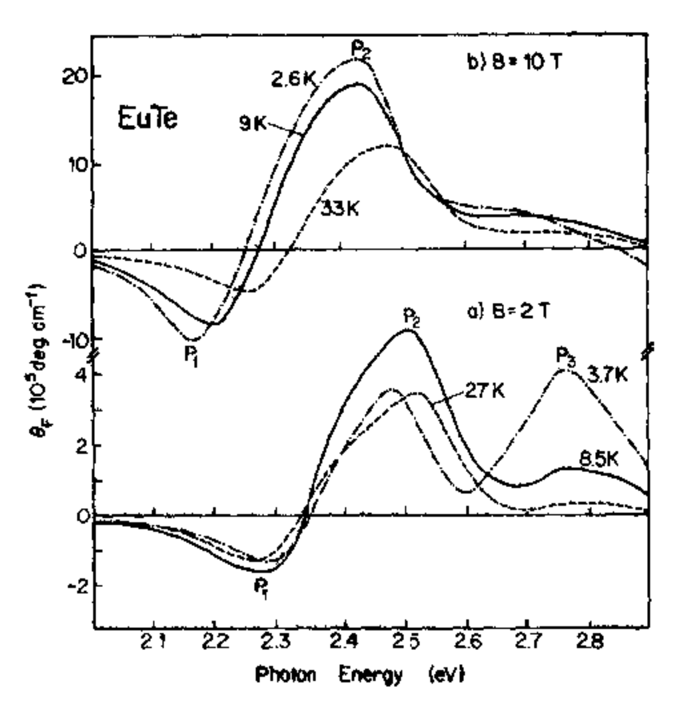


图 2-77 EuTe 在高于和低于涅耳温度 9.6K 的温度时单位长度的法拉第旋转。下方曲线是对应 2T 磁场的，它远低于自旋-直线磁场；而对 $B=10T$，自旋成一直线(Schoenes 和 Wachter,1977a)

EuTe 的相应数据。在图的下部，可以看到当温度降低到涅耳温度 9.6K 之下时，在较小的磁场中有一个法拉第旋转峰在 2.8eV 处长大。在图的上部，这个法拉第旋转峰被抑制，因为使用大的外加磁场使反铁磁序被破坏，自旋一致取向。这一特性或者可用 Slater 模型来解释，它假设有一个反铁磁的超晶格能带劈裂；或者借助于下列模型来解释：在反铁磁相中，自旋倒转跃迁变成邻位置的自旋守恒跃迁。Schoenes(1975)还把由 EuS，EuSe 和 EuTe 的法拉第旋转测量计算得到的 σ_{2xy}谱分解成单一的跃迁分量，并将 f→d 跃迁的谱

振子长度与利用原子波函数得到的理论值作比较。发现两者符合得好，这就确证了关于能量和线形争论所作的说明。

· p. 223 ·

对 EuO(Wang 等，1986)和 EuSe(Schoenes 和 Kaldis，1987)(100)取向单晶体的极向克尔效应进行了测量。如图 2-78 所见的，对单晶体获得的 EuSe 光谱显示较窄结构，但用以前导出的耦合图来解释仍然正确。EuO 的最大峰达到约−7°的旋转。得到如图 2-78 所示的 EuSe 数据所用的外界参量并没有使样品饱和。在饱和时，亦即在 2K 和在 4T 的磁场中，最大旋转为 9.7°(Schoenes 和 Kaldis，1987)。Greiner 和 Fan(1966)报道：EuO 的克尔效应极值为−2.5°，而 EuS 的为−1.5°。除了这些经典的磁光效应之外，还有下列的研究：磁反射(Feinleib 等，1969；Pidgeon 等，1969；Scouler 等，1969；Güntherodt，1974)、热反射(Mitani 和 Koda，1973)、电反射(Lofgren 等，1974)和磁吸收(Busch 等，1974；Freiser 等，1968；Wachter，1972；Schoenes，1975，1979；Schoenes 和 Nolting，1978；Mitani 等，1975；Llinares 等，1973；Ferré，1974)。最后，我愿意叙述将法拉第旋转测量用于研究居里温度附近的临界指数，例如 Huang 等(1974)以及 Huang 和 Ho(1975)对 EuO、Berkner(1975)对 EuS 的研究。

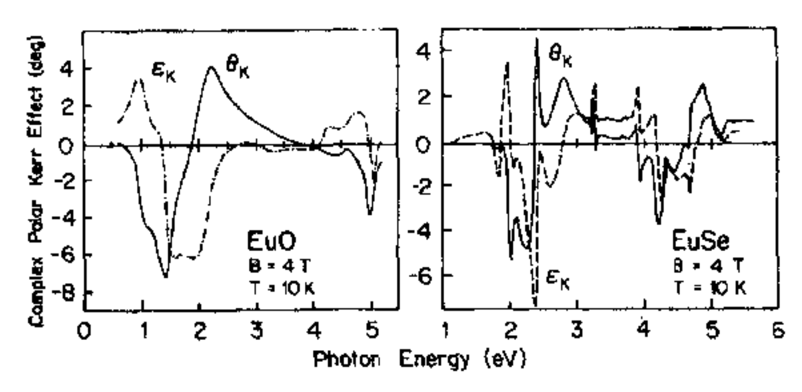


图 2-78 EuO(左边)和 EuSe(右边)的单晶体在 10K 和磁场 4T 中的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K。这些外界参量使 EuO 饱和磁化，但对 EuSe 未饱和(Schoenes 和 Kaldis，1987)

磁性半导体也可加掺杂。有一个目标就是试图将铁磁有序温度提高到室温以上。显然从纯 EuO 的 69K 到掺加 3.4at.%Gd 的 EuO 的 135K，得到几乎一倍的居里温度(Shafer 和 McGuire，1968)，但为了将 T_C 提高到许多应用所需的温度的掺杂却失败了。另一个目标是研究传导电子和局域磁矩之间的交换，这将导出对磁性基本了解的一些有趣结果(例如参看 Methfessel 和 Mattis，1968；Kasuya，1972；Schoenes 和 Wachter，1974；Nolting 和 Oles，1981)。

· p. 224 ·

Eu^{2+}的高旋转功率本身是明显的，在掺加铕的下列材料也是明显的：CaF_2(Shen 和 Bloembergen，1964)，SrS 和 KBr(Methfessel 和 Mattis，1968)，硅化玻璃(Schoenes 等，1979)，或者 EuF_2(Suits 等，1966)和 Eu_2SiO_4(Shafer 等，1963)的母质。通过磁光手段第一次用这种旋转功率来研究磁性超导体(Fumagalli 等，1990)。研究的这类材料是 Chevrel 相 $Eu_{1-x}Sn_xMo_6S_{8-y}Se_y$(与 x 和 y 的精确值有关)，它在低于临界温度(范围达约 7K)时可能是超导电性的，或者可显出磁场感应的超导电性。图 2-79 表示 Rossel 等(1985)所报道

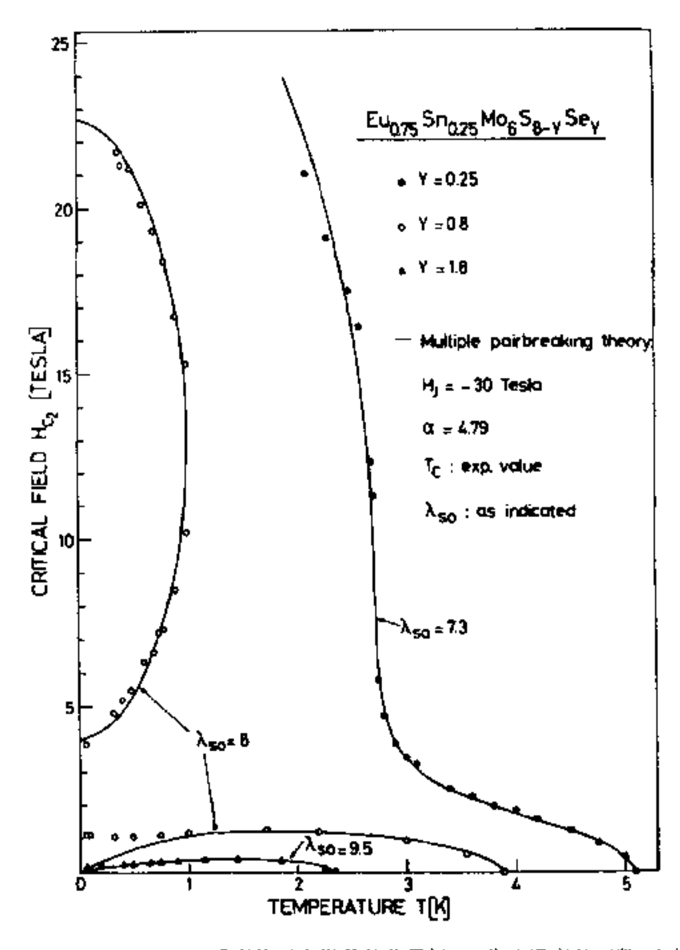


图 2-79 $Eu_{0.75}Sn_{0.25}Mo_6S_{8-y}Se_y$ 系列的三个样品的临界场 H_{c2} 作为温度的函数。实线是利用多偶断开理论拟合数据得到的(Rossel 等,1985)

的 $Eu_{0.75}Sn_{0.25}Mo_6S_{8-y}Se_y$ 的相图。对具有 $y=0.8$ 的样品,在温度低于 1K 和超过几个特斯拉的磁场中,可看到磁场感生超导电性发生。图 2-80 显示这些化合物在温度低至 0.5K 和磁场高达 12T 情况进行克尔旋转和椭圆率测量的一些结果(Fumagalli 等,1990;Fumagalli 和 Schoenes,1991)。极向克尔效应较弱,但光谱清楚表明 $4f^5 \rightarrow 4f^6$ 跃迁的特征线形。与铕的硫族化合物相似,两个 S 型结构的存在反映将 5d 终态分为 t_{2g} 态和 e_g 态的晶场劈裂,确定发生在 0.9eV 处。强度的比较表明,磁光信号比预期的要小;在用 Eu^{2+} 的浓度归一化后,表明比在铕的硫族化合物中有较小的 f-d 重叠。磁光信号的温度和磁场关系,容许研究 Eu^{2+} 自旋极化的变化。在不同光子能量的不同特性,导致一种隐藏跃迁的发现,这一跃迁为对 $PbMo_6S_8$ 的克尔效应测量所确认,并可认为与 Mo4d→S 3p 跃迁是相同的(Fumagalli,1990;Fumagalli 和 Schoenes,1991)。

• p. 225 •

如上小节所述,McGuire 和 Gambino (1987) 也研究了 Gd_xAl_{1-x}, Gd_xCu_{1-x} 和 Gd_xAu_{1-x} 的非晶态薄膜的法拉第旋转,其中 $x=0.5, 0.6$ 和 0.7。法拉第旋转显示非常宽阔的最大值,所处能量随合金元素和 x 而在 1.8 和 2.5eV 之间变化。在大多数情况下,法拉第旋转的绝对值随 x 的增加而增加。既然在 Gd 金属中,空的 $4f^8$ 态在 E_F 之上约 4eV

(Lang，1981)，因此可以做出一个与 Nd 合金相似的解释，亦即 d→f 跃迁是抑制的；McGuire 和 Gambino 推测法拉第旋转峰可对应 d→p 跃迁。

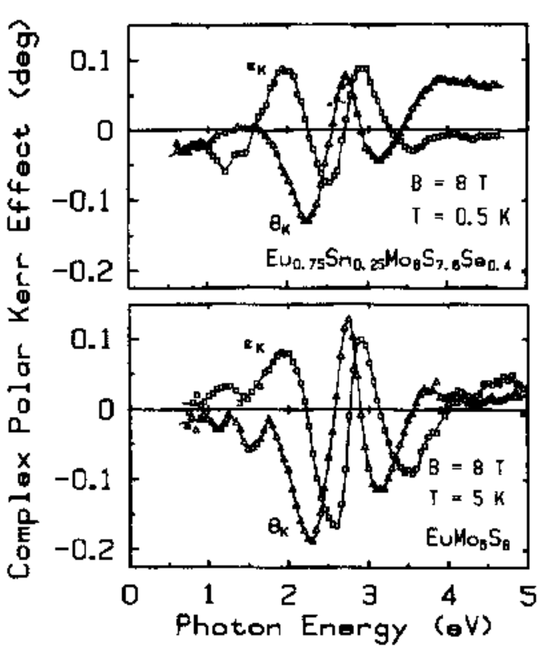


图 2-80 Chevrel 相 $Eu_{0.75}Sn_{0.25}Mo_6S_{7.6}Se_{0.4}$(上方)和 $EuMo_6S_8$(下方)的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ϵ_K。磁场为 8T，温度分别为 0.5 和 5K(Fumagalli 等，1990)

2.6.2.3 重镧系化合物

• p. 226 •

在 2.4.2 节已叙述过含 Tb^{3+} 玻璃的一些数据。对重镧系和过渡元素的合金有更多的数据，将在 2.8 节中讨论。在大量的重镧系的硫族化合物和磷族化合物中，只有少数 Tm 和 Yb 化合物用磁光方法进行过研究。特别是，铥的硫族化合物由于在 TmSe 中存在中间价而大受注意。图 2-81 显示 TmS 和 TmSe 单晶体在 2K 和 4T 磁场中的极向克尔效应(Reim 等，1984a)。在整三价的 TmS 以及在中间价的 TmS 中，克尔光谱由发生在反射光谱中各自的深等离子最小值附近的一个结构所支配。Reim 等用 Drude 类似模型表达式来拟合 θ_K 和 ϵ_K 谱。然而，例如在 TmS 中，一个大如 30meV 的等离子边沿劈裂假设会重生一个量级为 2°的克尔信号，而在 Ag 中发现的只有 10^{-2}度。还计算了非对角电导率 $\tilde{\sigma}_{xy}(\omega)$ 被并表示于图 2-82 中，图中还有用式(2-76)计算的曲线和相应的 $\tilde{\sigma}_{xy}$的实部(Reim 等，1984a；Scboenes 等，1985)。在 θ_K 和 ϵ_K 的主结构的能量段，缺乏 $\tilde{\sigma}_{xy}(\omega)$的实质结构，这证明 θ_K 和 ϵ_K 的主结构不是由能带间跃迁决定的。相反地，利用式(2-76)的出色拟合，指出磁光信号是对右旋和左旋圆偏振光的不同等离子能量所引起的。计算给出的劈裂，对 TmS 和 TmSe 分别为 30 和 60meV，而在相同的 4T 磁场中从经典的回旋共振频率预期

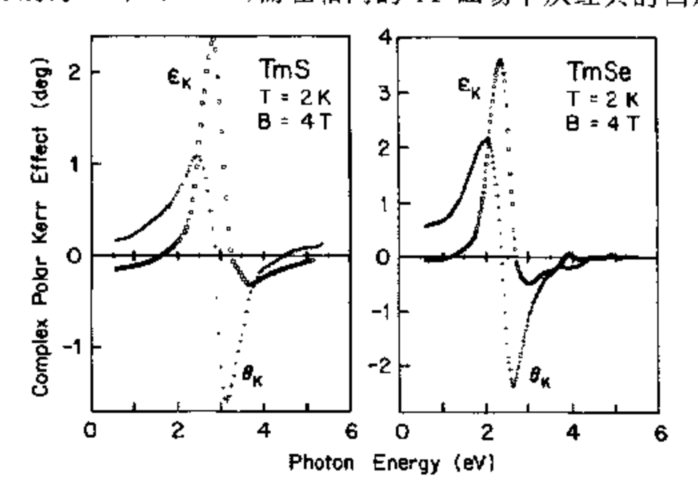


图 2-81 TmS 和 TmSe 的单晶体在 2K 和磁场 4T 中的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ϵ_K(Reim 等，1984a)

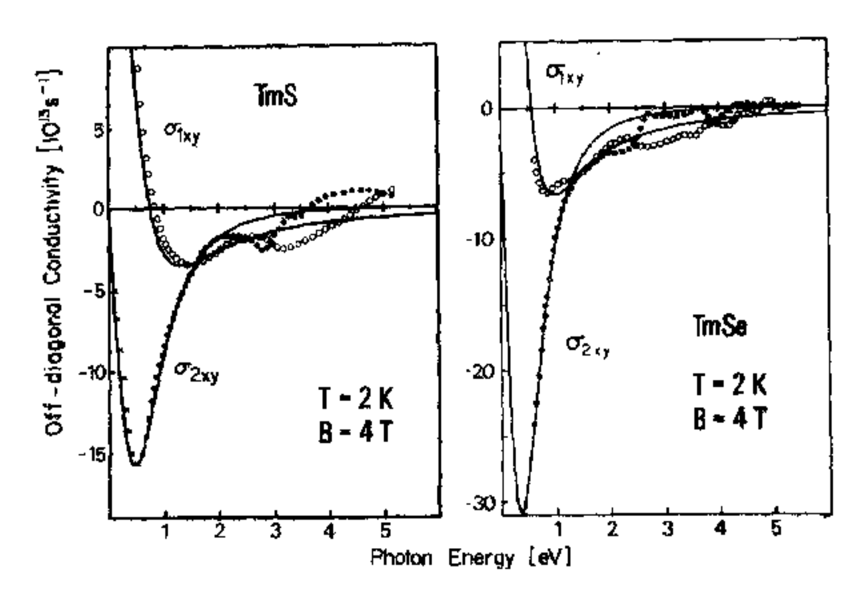


图 2-82 TmS 和 TmSe 的非对角电导率的色散(σ_{1xy})和吸收(σ_{2xy})部分;它们是根据图 2-81 的克尔光谱和光学常数导出的。实线是用式(2-74)右边第一项拟合的(Reim 等,1984a 和 Schoenes 等,1985)

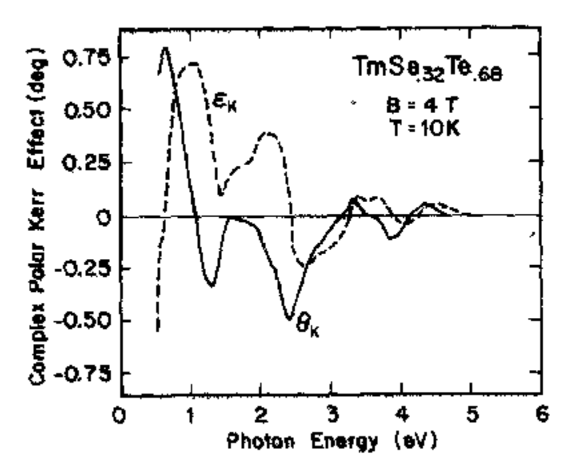


图 2-83 半导体 $TmSe_{0.32}Te_{0.68}$在 10K 和磁场 4T 中的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K(Schoenes 等,1985)

为 0.4meV。Reim 等(1984a)由此作出结论:激励机理是传导电子和局域磁矩之间的交换耦合,而不是外加场对自由载流子的直接作用。

TmTe 是一种具有间隙≈0.3eV 和三价 Tm 的半导体。用 Se 置换 Te,准二元化合物 $TmSe_{1-x}Te_x$ 在 $x>0.4$ 时仍然是半导体的,而在 $x<0.2$ 时则是金属的(Boppart 和 Wachter,1984)。对 $0.2<x<0.4$,存在一个可混的间隙(Kaldis 等,1982)。图 2-83 显示半导体的 $TmSe_{0.32}Te_{0.68}$的复极向克尔效应(Schoenes 等,1985)。这个光谱与上面讨论的金属的 Tm 化合物的光谱完全不同。现在叙述一类结构,在变换为非对角电导率并与对角电导率作比较之后,归结为 $4f^{13}\rightarrow 4f^{12}$跃迁。

• p. 227 •

Suryanarayanan 等(1970,1974)分别研究了 YbSe 和 YbTe 的光吸收和磁圆二向色性。他们发现,这些化合物是绝缘体,与简单离子模型一致,在这些抗磁性化合物中,Yb 是二价的,并具有完全填满的 4f 壳层。YbTe 的磁圆二向色性光谱显示三种结构,Suryanarayanan 等(1974)把它们归结为 $4f^{14}\rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g},e_g)$跃迁。自旋-轨道相互作用将 $4f^{13}$态劈裂为 $F_{7/2}$和 $F_{5/2}$,产生总数四个跃迁,其中两个跃迁在能量上几乎简并。因此,Yb 硫族化合物提供另一个好例子,证实磁光学同样依赖于光学跃迁的终态和初态。而在铕硫族化合物中,基态是磁性的,但没有自旋-轨道劈裂,因此终态的自旋-轨道劈裂承担大的磁光效应;镱的硫族化合物是非磁性的,而终态提供自旋极化和自旋-轨道劈裂。

2.7 锕系材料

在锕系中，4f 壳层是逐步填充的。如果 3d，4f 和 5f 的原子轨道空间长度，用相应的过渡金属、镧系金属和锕系金属的晶格间隔来归一化的话，则锕系落在过渡金属和镧系之间(Freeman 和 Koelling，1974)。这意味着：作为初级近似，5f 电子的局域化程度应该少于 4f 电子，而多于 3d 电子。有序温度预期要高于镧系而低于 3d 材料。这个粗略的近似，在某些锕系材料找到证据，但忽略结合和混合效应时不是普遍的。

大多数锕系元素的缺乏和放射性，是造成有关固体性质特别对磁光性质研究造成严重障碍。因为钍没有 5f 电子，因此钍系统是非磁性的；至今只有铀化合物用磁光方法进行研究。在某些铀化合物中检测到大的磁光信号，引出许多不同类型化合物的研究；下面将按照这些类型分组讨论。铀金属是非磁性的，也没有研究。

2.7.1 二氧化铀

· p. 228 ·

UO_2 以立方 CaF_2 型结构结晶，在 30.8K 呈反铁磁有序。它是一种绝缘体；但是间隙能量的决定和在间隙附近的态的本质，直至 1980 年代初期都是激烈争论的问题(Schoenes，1980a，1984)。磁光学对阐明这种化合物的电子结构有巨大贡献。Reim 和 Schoenes(1981)测量了在 1.5 和 5.5eV 之间的法拉第旋转和磁圆二向色性。根据这些数据以及由单晶体反射率数据的 Kramers-Kronig 变换导出的光学常数(Schoenes，1978)，他们计算了非对角电导率。图 2-84 显示 UO_2 的非对角电导率的吸收部分和吸收系数。为了解释这些数据，Reim 和 Schoenes(1981)认为是在 *L-S* 和 *j-j* 耦合两种近似下的 $5f^2$→

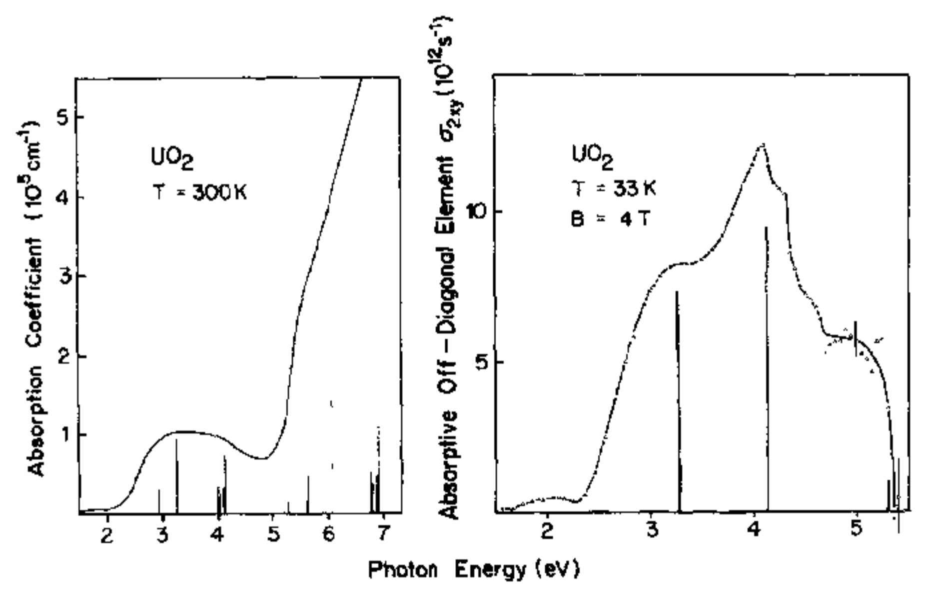


图 2-84　UO_2 的吸收系数(左边)和非对角电导率 σ_{2xy}的吸收部分(右边)。垂线标明在计算 *j-j* 耦合时从 $5f^2$ 态的$^3H_4$ 基态到 $5f^16d^1$ 终态的跃迁的相对谐振子长度。对于吸收，跃迁表示为 $5f^16de_g$ 和 $5f^16d^1t_{2g}$终态；而对 σ_{2xy}，只有进到较低晶场劈裂态的跃迁落在测量能量范围内(Reim 和 Schoenes，1981)

5f 6d¹ 跃迁。当前一种耦合不能估算在近 3.3 和 4.2eV 处观测到的两个主结构时，后一种耦合导致相对强度如图 2-84 中所示的竖线，它们确实与实验数据符合得非常好。因此，UO_2 成为局域化 5f 电子的例子；但强的自旋-轨道耦合要求终态 $5f^1 6d^1$ 以 *j-j* 耦合来描述，这与镧系化合物中情况相反。图 2-85 表示由光学和磁光测量导出的态密度简图(Schoenes，1984)。间隙是由局域化 $5f^2$ 态到 6deg 次带的跃迁形成的；而 6deg 次带具有激发电子与剩余 $5f^1$ 态之间的耦合。从 p 价带到 6d 导带的跃迁在 5eV 附近发生。

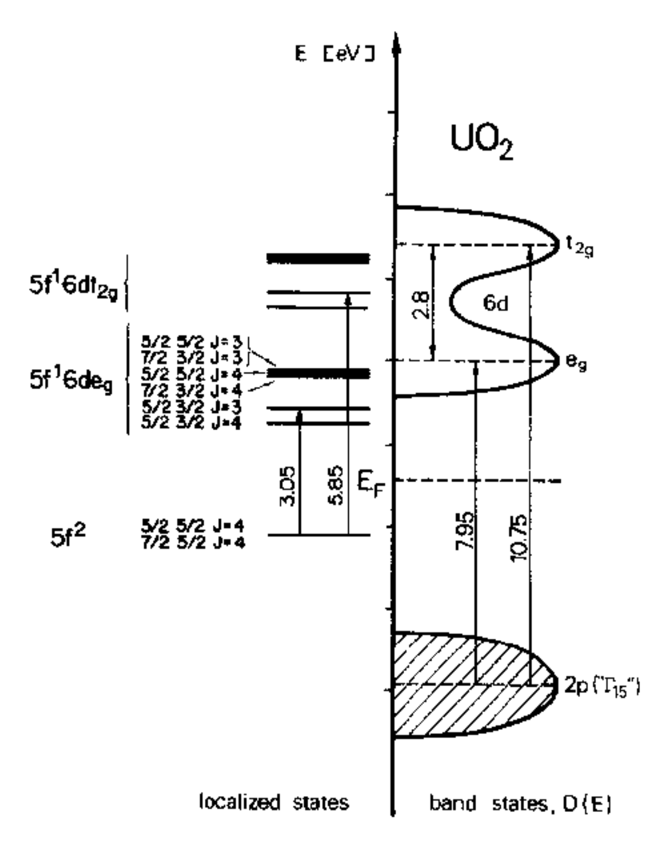


图 2-85 根据光学和磁光测量导出 UO_2 能级简图(Schoenes，1984)

2.7.2 NaCl 型化合物

• p. 229 •

铀与硫族元素 S，Se，Te 以及磷族元素 N，P，Sb，Bi 形成面心立方的 NaCl 型化合物。单硫族化合物呈铁磁有序，有序温度逐步减少，US 为 177K，USe 为 160K，UTe 为 102K。单磷族化合物呈反铁磁有序，有序温度随晶格常数而增加，从 UN 的 53K，到 UBi 的 285K (Lam 和 Aldred，1974；Schoenes，1980b；Rossat-Mignod 等，1984)。光学性质(Schoenes，1980b，1984)和电输运性质(Schoenes 等，1984)表明：单硫族化合物是金属；单磷族化合物宁可用半金属来描述。在一个简单模型中，不同的磁学特性可以这样考虑：在磷族化合物中，反铁磁超交换是通过阳离子起作用的。当我们从 Va 组元素移向 VIa 组元素时，形式上加一个电子，导致 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 型的铁磁交换，它超补偿了反铁磁超交换。在铀的单硫族化合物中，5f 电子与 6d 传导电子混合，并形成在 E_F 的窄带。在铀的单磷族化合物中，5f 电子与阳离子 p 态混合化(称为 p-f 混合)起着重要作

用(Suzuki 等,1982)。随着晶格常数的增加,5f 带窄化,最终可以更好地用最重阳离子局域化的图像来描述(Schoenes,1984)。

Reim 等(1984b)对铀的单硫族化合物的劈开单晶体测量了极向磁光克尔旋转和椭圆率。图 2-86 显示在 $T=15\text{K}$ 和饱和磁场 4T 时的这些克尔光谱和推导出的非对角电导率。一个显著的特征是克尔信号的大小,在这些化合物中高达 4°。从 US 到 UTe,光谱越来越简单或越狭窄。与对角电导率的比较表明:光谱由一个能带内贡献和两个能带间跃迁组成。在图 2-86 中显示了对前者的估算,σ_{2xy}和 σ_{1xy}分别用实线和虚线表示。两个能带间贡献归结为在光子能量低端 σ_{2xy}具有抗磁线形的 f→d 跃迁,以及在光子能量高端 σ_{2xy}具有顺磁线形的 d→f 跃迁(Reim 等,1984b)。计及 f 态随阳离子的原子数的局域化增长,d→f 跃迁从 US 到 USe 到 UTe 逐步减弱,由此可解释 UTe 的简单光谱。自由载流子贡献的符号表明 6d 传导电子的负自旋极化;同时观测到 f→d 跃迁能量的一个磁化感生红移,由此得出结论:5f 态的轨道磁矩比自旋磁矩占优势。

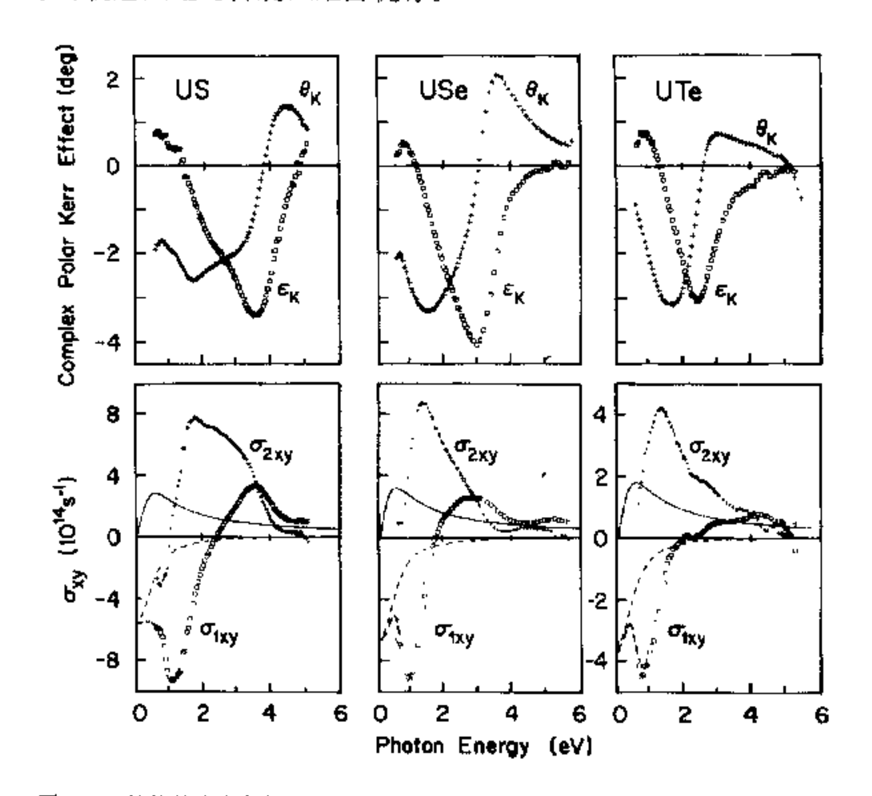


图 2-86　铀的单硫族化合物的复极向克尔效应(上排)和复非对角电导率(下排)。样品都是裂开的单晶体和磁饱和的($T=15\text{K}, B=4\text{T}$)。实线和虚线分别是自由载流子对 σ_{2xy}和 σ_{1xy}的贡献估值(Reim 等,1984b)

• p. 230 •

铀的单磷族化合物的磁相图更为复杂(Rossat-Mignod 等,1984)。在 UAs 中,10T 的磁场足够感生一个亚铁磁相,并在 20K 观测到克尔旋转峰,其旋转值约为−1°(Reim 等,1984c)。在相似的外界参量下,UP 仍然处于反铁磁相,并显示−0.5°的旋转(Reim 等,1986)。USb 是如此硬的反铁磁体,以致没有进行克尔效应测量。然而,通过一些 10at.%的置换,用 Te 转换 Sb,或者用 Th 或 Y 置换 U,则形成具有转变温度几乎不变的铁磁相。图 2-87 显示 $USb_{0.8}Te_{0.2}$在 15K 和 4T 的场时的克尔旋转(Reim 等,1984d)。在一个裂开

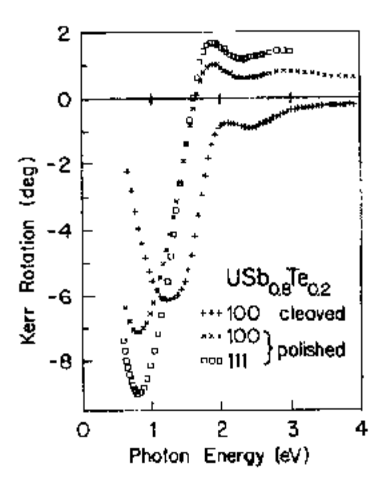


图 2-87 $USb_{0.8}Te_{0.2}$单晶体对两个结晶取向和不同的反射表面制备方法的克尔旋转。样品在 15K 和 4T 磁场中磁饱和(Reim 等,1984d)

的晶体中,Reim 等发现最大旋转为$-6°$,为 UTe 中的两倍。这种增加伴随着磁化强度从 1.91 至 2.58μ_B/f.u.的增长和克尔旋转峰的变窄。因为沿[111]方向的磁化强度要比沿[100]的要大个因数$\sqrt{3}$,所以 Reim 等(1984b)还测量了(111)取向的晶体,并发现一个超过$-9°$的旋转。次于 CeSb,这是在这个光谱段具有的最大克尔旋转。在做这个比较时必须注意:$USb_{0.8}Te_{0.2}$的峰值能量是 CeSb 中的两倍,故前一种材料在低于 204K 是铁磁型的,而 CeSb 低于 16K 是反铁磁性的;这个记录的旋转只有在温度为 2K、使用外磁场 5T 使样品饱和时才能发生。

• p. 231 •

制备一个(111)表面需要碾碎和磨光,为了研究它们的影响,对用裂开或磨光表面的(100)取向晶体进行测量。实际上,磨光 $USb_{0.8}Te_{0.2}$的(100)表面使旋转峰移向低能方向,而且旋转增加约 1°。这不是普遍倾向,但反映这个系统非常特殊的电子结构性质;这种性质或者从一个复合能带结构角度来解释,或者用从锑含量高于 0.8 的局域化 f-电子特性向锑含量低于 0.8 的巡游特性的转变来解释(Reim,1986)。

2.7.3 Th_3P_4 型和 PbFCl 型化合物

与大多数镧系材料相似,铀也形成体心立方结构 Th_3P_4-型的化合物。Th_3P_4 和 Th_3As_4 是抗磁的半导体(Schoenes 等,1983);U_3P_4 和 U_3As_4 是铁磁金属,有序温度分别为 138 和 198K,饱和磁矩分别为 1.39 和 1.83μ_B/U(Burlet 等,1981)。这些材料的突出性质是大的各向异性,各自在:磁的(Buhrer,1969b;Trzebiatowski 等,1971)、磁致伸缩的(Bielov 等,1973)和电的测量(Henkie,1980)中表现出来。Takegara 等(1981)和 Suzuki 等(1982)进行能带结构计算,将这种各向异性与强 p-f 混合联系起来,通过比较相应的 Th 和 U 化合物的光学数据,确定为 0.85eV(Schoenes 等,1983)。Reim 和 Schoenes(1983)以及 Schoenes 和 Reim(1986)报道了对 U_3P_4 和 U_3As_4 的(112)取向和磨光的单晶体的磁光克尔测量。图 2-88 显示在 15K 和 4T 的场中得到的光谱。可观测到克尔旋转的绝对值随能量减少有一个强大增长,在测量的边界 0.5eV 处达到 U_3As_4 的约 6°。非对角电导率的计算表明:σ_{2xy}的 ω^{-1}关系附加有某些弱的跃迁(Schoenes 和 Reim,1986)。

• p. 232 •

这个特性被画于图 2-89 中的 $\omega\sigma_{2xy}(\omega)$很好地证实,在图中的还有 U_3P_4 的对角电导率元素的吸收部分。认识到 σ_{1xy}和 σ_{2xy}中的两种相应结构,以及 $\omega\sigma_{2xy}$的能带间结构附加有一个主要自由载流子贡献的事实(图 2-89 中的实线)。因为 U_3P_4 的 σ_{1xx}显示与 Th_3P_4 的基本相同结构,只是向低能量方向移动 0.85eV;这些峰不能对应纯 f→d 跃迁,但已归结为强混合的 p 和 f 态进入传导的 d 带的激发,这再次确认 p-f 混合模型。

在铀磷族化合物单晶体观测到大的克尔信号,促成 McElfresh 等(1990)去研究

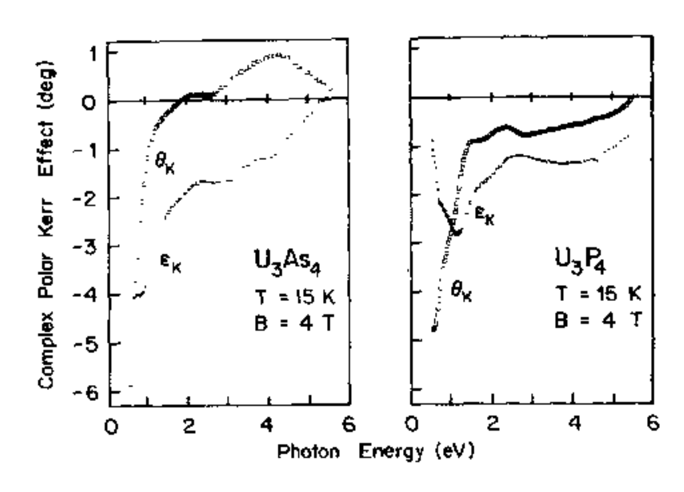


图 2-88 (112)-磨光的 U_3As_4 和 U_3P_4 在磁饱和时的极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K(Reim 和 Schoenes,1983;Schoenes 和 Reim,1986)

U_xSb_{1-x}非晶态薄膜。对 $x=0.45$ 发现最高居里温度 135K,磁矩为≈$1.5\mu_B$/U。在饱和时,$x=0.48$ 的薄膜的法拉第旋转为 2×10^6deg·cm^{-1}(≡3.5×10^6rad·m^{-1})。对 $x=0.51$ 薄膜观测到最大的克尔旋转约(−)3.5°。在 1.55 和 2.76eV 的光子-能量关系是弱的,促使 McElfresh 做出结论:磁光效应受能带内效应所支配,而且 U 原子的配位更相似于 U_3Sb_4 中的配位,而不是 USb 中的配位。

·p.233·

本节最后叙述的材料是不含 3d 元素的锕系化合物——UAsSe。这种三元化合物以四角 PbFCl 结构结晶,是由沿 c 方向按 As-U-Se-Se-U-As 为序的层堆积而成。UAsSe 在近 110K 处铁磁有序,低温的饱和磁矩为 $1.36\mu_B$/U,中子磁矩为 $1.5\mu_B$/U(Leciejewicz 和 Zygmunt,1972)。磁矩沿 c-轴平行取向。Reim 等(1985)测量了光反射率和磁光极向克尔效应。光学以及电学输运性质(Schoenes,1988b)表明在室温只有弱金属导电性,而且电导率随温度的减少有一个反常减少。在 10K 和 5T 的场中的极向克尔效应测量结果描绘于图 2-90 中(Reim 和 Schoenes,1990)。旋转表示在 3eV 的负峰具有约−1.4°的旋转,和一个在近 1eV 处的肩形。非对角电导率的计算(图 2-90)(Reim 等,1985)表明:这些结构相应于在 0.73eV 处具有抗磁性线形的跃迁,和在 4.3eV 处具有顺磁性线形的跃迁。低能结构归结为一个 f→d 跃迁;而高能结构归结为结合 p-d 电子从价带顶部进入自旋极化 f 态的激发。

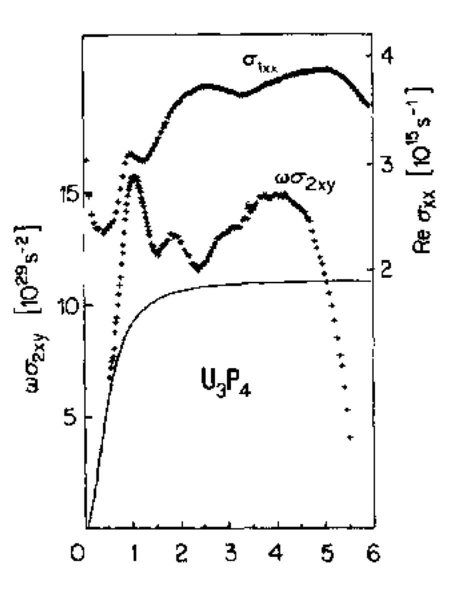


图 2-89 U_3P_4 在磁饱和时的对角电导率 σ_{1xx} 的吸收部分以及角频率 ω 与非对角电导率 σ_{2xy} 吸收部分的乘积。实线是自由载流子对 $\omega\sigma_{2xy}$ 贡献的估算值(Schoenes 和 Reim,1986)

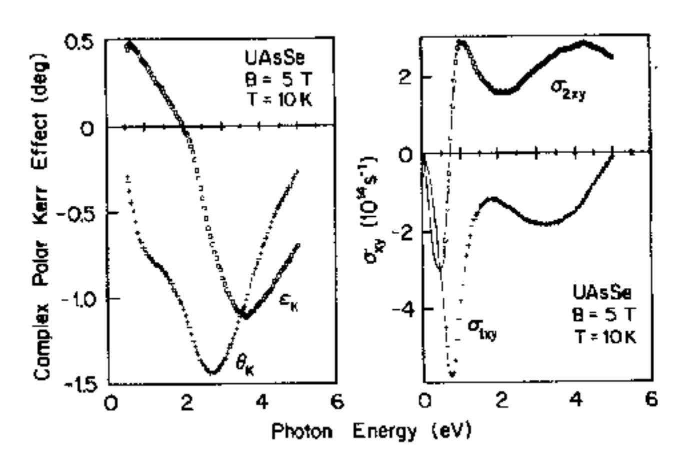


图 2-90 UAsSe 单晶体在磁饱和时的复极向克尔旋转(左边)和复非对角电导率(右边)(Reim 和 Schoenes,1990)

2.8 混合 3d-4f 和 3d-5f 材料

在前几节讨论纯的 3d,4f 和 5f 系统之后,现在准备解决这些元素在同时含有 d 和 f 元素的复合磁性系统中的贡献问题。这些混合系统在磁光学当代应用中扮演主角。粗略地讲,3d 过渡元素需要提供高于室温的理想有序温度;而 4f 和随后的 5f 元素则提供所需的垂直各向异性(参看 2.9 节)。作为这些系统叙述顺序的引线,将使用电离度。换句话说,首先讨论的是具有完整结构光谱的绝缘化合物,其次是离子金属,再次是金属间化合物,最后是非晶态薄膜大量工作中的选辑。

2.8.1 3d-4f 和 3d-5f 混合材料

混合的 d-f 材料的一个新貌是:存在两个或更多的次晶格,它们被具有非常不同的交换作用的磁性元素所占据。首先讨论的稀土铁石榴石,提供一个很好的例子。由图 2-91 中的 GdIG 可见:Gd^{3+}次晶格的磁矩与 Fe^{3+} 离子的合成磁矩反平行。Fe^{3+} 离子之间的强交换决定有序温度;而 Gd^{3+} 离子之间的弱交换只能导致很低的有序温度。然而,根据热力学原因,只能有一个有序温度存在:Gd^{3+}次晶格与 Fe^{3+}次晶格开始一起有序化,但是与 Fe^{3+} 次晶格相比,Gd^{3+} 次晶格的磁化强度随温度减少只有较弱的增长。因为 Gd^{3+} 次晶格的饱和磁换强度($3\times7\mu_B$/f. u.)大于两个 Fe^{3+} 次晶格($5\mu_B$/f. u.)的合成磁矩,所以存在一个温度,此时有序相的净化磁化强度消失。这个温度叫做抵消温度(T_{comp}),对 $Gd_3Fe_5O_{12}$的值为 280K。

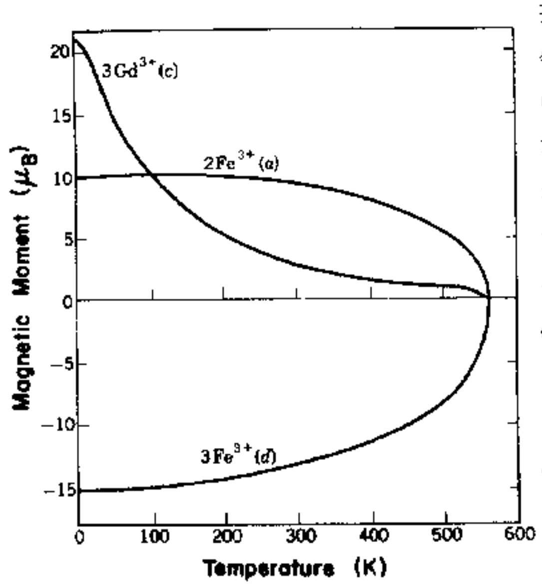


图 2-91 Pauthenet(1958)计算的 $Gd_3Fe_5O_{12}$中次晶格磁化强度的温度关系。在 T_{comp}=280K 时,净磁化强度为 0

如 Kahn 等(1969)和 Crossley 等(1969)所说明的,克尔和法拉第旋转应该在通过 T_{comp}时改变它们的符号,因为在外加磁场中所有磁矩在 T_{comp}时反转。Crossley 等(1969)研究了 GdIG 时 TbIG 在 1.15μm 时法拉第旋转作为温度的函数。用 Gd 置换 Y,导致室温法拉第旋转的减少。随着温度降低,法拉第旋转首先减少,然后在 T_{comp}时改变它的符号,再增加从负值变到正值,在 150K 附近通过零。在室温中 TbIG 的旋转,比起在 YIG 中的要大,而且旋转随温度降低而增加,直至 T_{comp}。在 T_{comp}时,法拉第旋转变成负的,而且这个负值随着温度的降低而增加,因为镧系次晶格磁化强度在室温时比较小,磁光光谱的强烈改变需要 f 元素的磁光非常活性的跃迁。如同本节讨论的镧系元素,已知只有在 Ce^{3+},Pr^{3+},Nd^{3+},Eu^{2+}和 Tm^{2+} 中和在低于约 4eV 时才能发生。

Wemple 等(1977)研究了大量的加镧系元素的 YIG 晶体,将它们应用于磁光的 1.064μm 光调制器,并发现,对使用 Pr^{3+}和 Nd^{3+}的置换的材料具有最大的负旋转值。图 2-92 显示了 Ce^-,Pr^-,Nd^-和 Bi^-置换的 YIG,在两个波长 1150 和 633μm 时法拉第旋转的较近的曲线(Le Gall 等,1987)。曲线表明:Ce 的置换比起用 Bi 要有效得多;但是能够置换出 3Y 原子最大的 Ce 浓度是 0.06。对 Pr 和 Nd,每单位式 1.12 和 1.05 个原子是各自置换的极限。然而在用液相外延生长全置换的 PrIG 和 NdIG 成为可能之后,Dillion 等(1987)报道了如图2-93所示的法拉第旋转测量。信号略大于由低置换率结果的线性

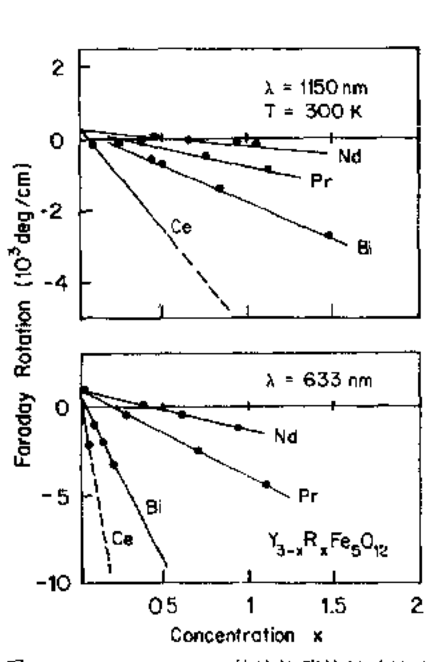


图 2-92 $Y_{3-x}R_xFe_5O_{12}$的法拉第旋转随浓度 x 的变化关系,其中 R=Ce,Pr,Nd 和 Bi,波长为 1150nm(上方)和 633nm(下方)。注意 Ce 在 633nm 时的数据与图 2-94 所示的有矛盾(Le Gall 等,1987)

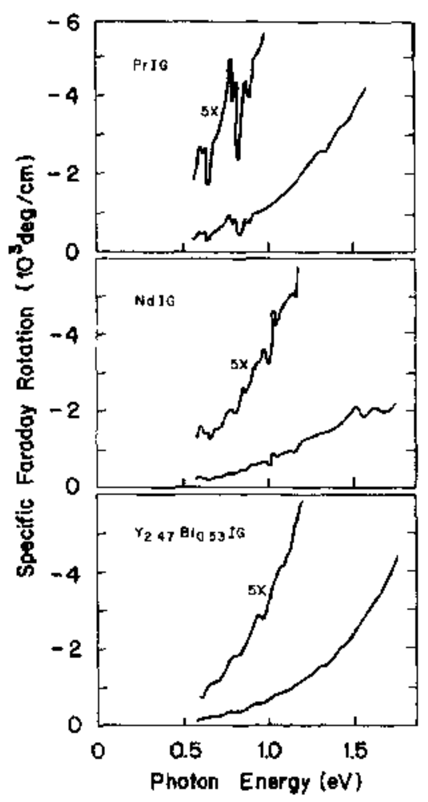


图 2-93 液相外延生长的 $Pr_3Fe_5O_{12}$(上)、$Nd_3Fe_5O_{12}$(中)和 $Y_{2.47}Bi_{0.53}Fe_5O_{12}$(下)薄膜在磁饱和时单位长度的法拉第旋转(Dillion 等,1987)

外推预期值。对 PrIG，光谱显示许多窄线，它们与在 PrSb 发现的类似(2.6.2.1 节)。同时，生长用很高量 Ce 置换 Y 的薄膜获得成功。

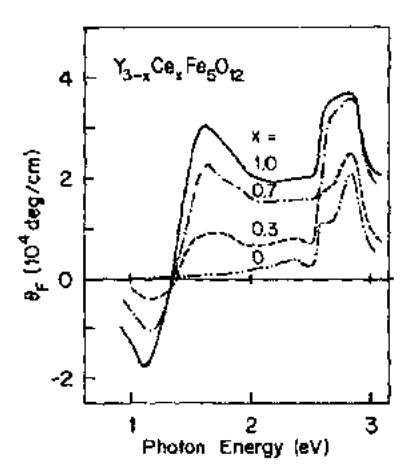


图 2-94 射频溅射生长的 $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$薄膜在磁饱和时单位长度的法拉第旋转(Gomi 等，1988a；Itoh，1989)

• p. 235 •

图 2-94 显示 Gomi 等(1988a)和 Ioth(1989)发表的 $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$的高频溅射薄膜的法拉第旋转光谱，其中 x 从 0 变化到 1。认识到由置换引起的法拉第旋转的普通符号改变，发生于低能量处；但法拉第旋转在高于 1.4eV 再变成正的。这与用 Bi，Pr 和 Nd 的置换效应相反，表明是由于在近 1.5eV 处发生一个强跃迁引起的。与 CeTe 在能量、线形和强度方面的相似性，可以很有启发地用 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ 跃迁来说明。从应用看，法拉第旋转的巨大增长是很重要的。在 1eV 时 $Y_2CeFe_5O_{12}$的旋转超过 $10^4 deg \cdot cm^{-1}$ ($\equiv 1.75 \times 10^4 rad \cdot m^{-1}$)，它比在 $Y_2BiFe_5O_{12}$中的要大半个数量级，是从低 Ce 置换的外推值的两倍。在 2eV 时，每单位式置换一个 Ce 原子和一个 Bi 原子，引起$\approx 2 \times 10^4 deg \cdot cm^{-1}$的法拉第旋转，但是对 Ce 的置换有正号，对 Bi 的置换有负号。前者的符号与图 2-92 的外推值矛盾。

研究具有多于一个置换元素的许多石榴石，目的在于改善光透明性、磁光效应、矫顽力、磁滞回线矩形度、多晶体薄膜晶粒大小，或者耐蚀性。除了含铁、氧和铋以外，一些石榴石还含有 Nd，Dy，Co，Al，Ge，Ga，Ba 或 W(Itoh 等，1985，1987；Shono 等，1988；Gomi 等，1988b；Itoh 和 Kryder，1988；Itoh，1989)。

可能与镧系结合的第二类铁氧化物是稀土正铁氧体。Kahn 等(1969)报道了 $RFeO_3$ 化合物在 2 至 5eV 间的室温极向克尔效应，其中 R＝Y，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb 和 Lu。除了 $SmFeO_3$ 和发生于某些化合物的很少小结构外，所有的光谱都与 $YFeO_3$ 的相似，如图 2-58 所示。如同对石榴子石所争论的，这种不灵敏性反映镧系次晶格的小磁化强度和在所研究光谱段重镧系元素中缺乏偶极容许的磁光活性跃迁。另一方面，$PrFeO_3$ 与 $YFeO_3$ 比较显出有巨大变化，但没有做说明(Višňovský等，1984)。

• p. 236 •

下一个讨论的化合物是普遍化学式为 UT_2X_2 的三元铀化合物，其中 T 为 3d 过渡元素，X 为周期表中 Va 组或 IVa 组中的一个元素。对 T＝Fe 和 X＝Si 或 Ge，这些化合物低至 1.8K 都是泡利顺磁体。如以 Mn 为过渡元素，它们在室温时是铁磁性的，T_C 在 UMn_2S_2 中高达 377K，在 UMn_2Ge_2 中高达 390K。然而，铀的次晶格要得到大的磁化强度，对这两种化合物应分别低于 90 和 150K(Szytula 等，1988)。在室温进行的磁光克尔测量(van Engelen 等，1988)表明，中等(负的)克尔旋转在高于 1eV 时小于 0.1°，并在最低能量 0.6eV 处有高达 0.3°的增长。虽然这个信号比参考材料 $LaMn_2Si_2$ 和 $LaMn_2Ge_2$ 的要大，但是比具有磁光活性 f→d 跃迁的材料要小得多。这样一种材料就是 UCu_2P_2。Schoenes 等(1989)研究了这种六角化合物的光学和磁光性质。这是一种具有 0.2car./f.u. 的所谓坏金属。因为 Cu 原子载流子没有磁矩，铁磁有序依靠 U-U 交换，T_C 低于室温。观测到的 216K 使 UCu_2P_2 成为具有唯一来源于铀的最高居里温度的化合物。图 2-95 显

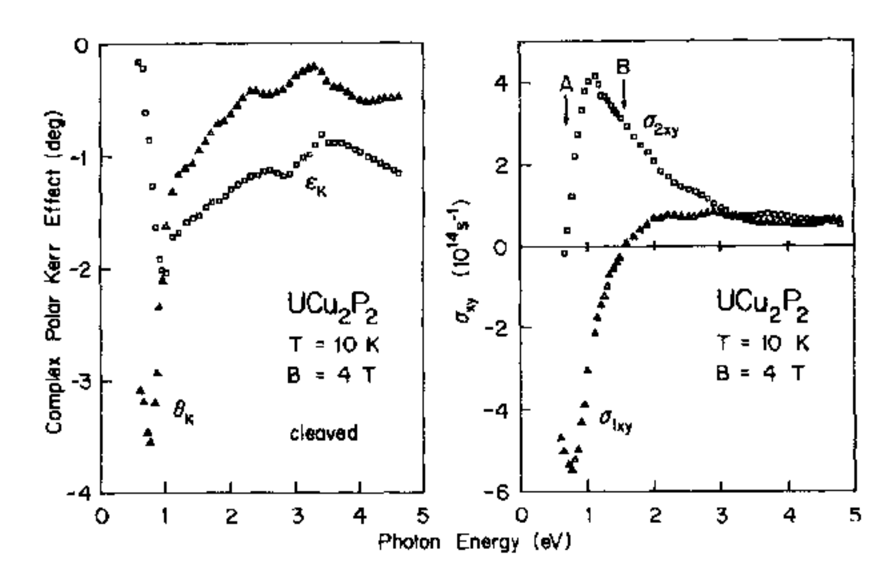


图 2-95 UCu_2P_2 在磁饱和时的复极向克尔效应(左边)和复非对角电导率(右边)(Schoenes 等,1989)

示在 10K 和 4T 的场中的克尔旋转和椭圆率,以及根据这些数据和光学常数计算出的非对角电导率。旋转在接近 1eV 处有一个峰值旋转 $-3.5°$,这比 UMn_2Si_2 在室温和相同能量时的旋转大 35 倍。非对角电导率可分解成两个能带间跃迁,在图 2-95 中标以 A 和 B。近 0.8eV 的低能量跃迁是属于 σ_{2xy} 的抗磁性线形和 σ_{1xy} 中的顺磁性线形,这是典型的 f→d 跃迁;而跃迁 B 属于中 σ_{2xy} 的顺磁性线形,这是典型的 d→f 跃迁。Fumagalli 等(1988)和 Schoenes 等(1989)还研究了 $UCuP_2$ 和 $UCuAs_2$ 的磁光克尔效应。这两个四角化合物分别在 76 和 131K 时铁磁有序。光学和磁光的光谱与 UCu_2P_2 的有定量的相似,但最大旋转只小个因数 2。

• p. 237 •

一个有些相似的化合物,也就是 Cl_b 相材料 NiUSn(与 2.5.3.2 节讨论的 PtMnSb 有相同结构),在理论上受到注意。Daalderop 等(1988)假设铁磁有序计算了这种材料的克尔旋转光谱;他们预言旋转峰为 5°。遗憾的是,NiUSn 呈反铁磁有序,而且粗略估计使磁矩一致取向所需的磁场在 200T 数量级,这妨碍了对该理论预言的检验。

另一个三元铀化合物即 $UFe_{10}Si_2$,近来为 van Engelen 和 Buschow(1990b)以及 Brändle 等(1990b)所独立研究。图 2-96将这两组克尔光谱作了比较。在考虑到这两个测量采用不同的磁场并忽略相

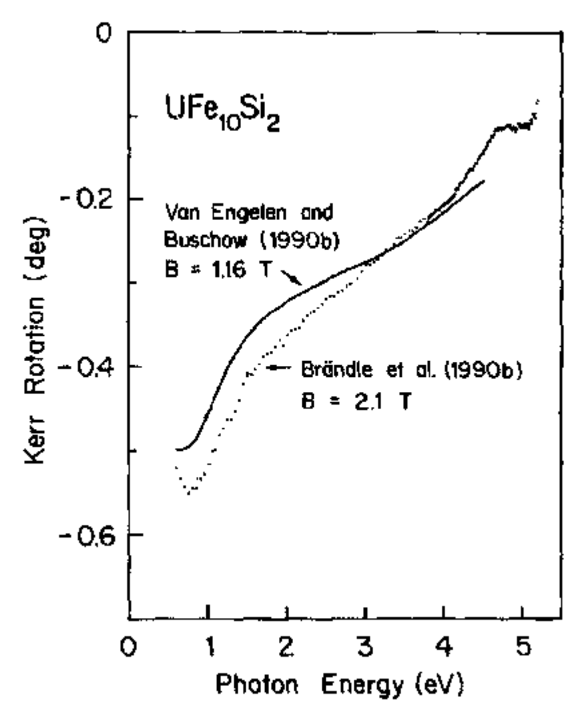


图 2-96 van Engelen 和 Buschow(1990b)与 Brändle 等(1990b)得到的 $UFe_{10}Si_2$ 克尔旋转光谱的比较

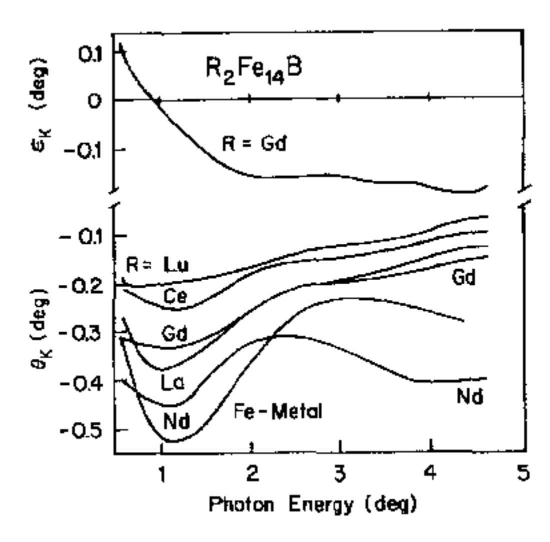


图 2-97 一些 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的室温极向克尔旋转 θ_K 和椭圆率 ε_K 以及它们与 Fe 的旋转的比较。磁场为≈1.2T(van Engelen 和 Buschow,1987)

的纯度,两者有很满意的一致。van Engelen 和 Buschow(1990b)将他们的旋转数据与 $RFe_{10}Si_2$ 作了比较,其中 R 代表 Gd,Tb,Dy 和 Lu。他们指出,铀化合物有最大旋转,并作结论铀次晶格对克尔效应有贡献。另外,Brändle 计算了非对角电导率光谱,并指出 $UFe_{10}Si_2$ 和纯 Fe 有相似的旋转峰值,是由于一个狭窄的磁光活性跃迁对 $UFe_{10}Si_2$ 的低磁化强度有补偿作用。van Engelen 和 Buschow 的研究进一步包括 $RFe_{10}V_2$ 化合物,其中 R=Nd,Gd,Dy 和 Er;以及 $R_2Fe_{14}C$ 化合物,其中 R=Nd,Gd 和 Lu。除了对 Nd 在近 4eV 处出现某些超贡献之外,所有的克尔旋转光谱看起来都十分相似。根据在 2.6.2.1 节对 Nd 化合物的讨论,这个超贡献归结为 $f^3\to f^2d$ 跃迁。当 $Nd_2Fe_{14}B$ 的记录性最大磁能积被 Croat 等(1984)和 Sagawa 等(1984)发现时,它吸引了人们的巨大注意。van Engelen 和 Buschow(1987)决定了这个永磁材料和母化合物 $R_2Fe_{14}B$,$R_2Co_{14}B$ 的极向克尔效应;在 $R_2Fe_{14}B$ 中,R=La,Ce Gd 和 Lu;在 $R_2CO_{14}B$ 中,R=La,和 Gd。图 2-97 重现前一组化合物的结果。钕化合物显示有最大$|\theta_K|$的值和在近 4eV 处有一个超贡献。在旋转用室温磁化强度归一化之后,各种 $R_2Fe_{14}B$ 之间的差别有一些减少;van Engelen 和 Buschow 做出结论:镧系对克尔旋转的贡献在低能量范围是弱的。

• p. 238 •

二元化合物 RCo_5 属于用磁光方法来研究的第一类混合 3d-4f 材料,按 Neshitt 等人(1962)报道,$SmCo_5$ 的克尔旋转为 2°。Stoffel 和 Strnat(1965)没有证实这个大值;而 Buschow 和 van Engelen(1984)也发现在 YCo_5,$LaCo_5$ 和 $GdCo_5$ 中的$|\theta_K|$值低于 0.17°。UCo_5 的磁光性质用相似方法决定。Deryagin 和 Andreev(1976)声称 $UCo_{5.3}$在光谱的可视区域具有 2 3°的克尔旋转。然而,Brändle 等(1990c)指出,UCo_5 的旋转只有 0.25°的量度,这与在这个金属间化合物中不存在铀磁矩一致。除引证的 RCo_5 化合物外,Buscbow 和 van Engen(1984)报道了 YCo_3,Y_2Co_7,Y_2Co_{17},La_2Co_7,$LaCo_{13}$,$GdCo_2$,$GdCo_3$和 Gd_2Co_{17}在室温的克尔旋转。除 $GdCo_2$ 以外,普遍倾向反映:克尔旋转随 Co 浓度的减少而减少。

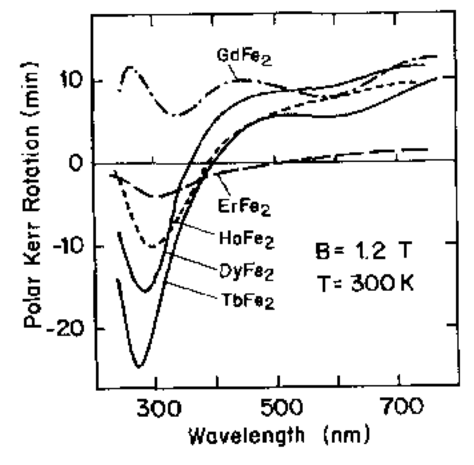


图 2-98 一些 RFe_2 Laves 相的室温极向克尔旋转。磁场为 1.2T(Katayama 和 Hasegawa,1982)

Katayama 和 Hasegawa(1982)和 Sbaripov 等(1986)分别报道了某些 RFe_2 Laves 相的极向和赤道的磁光克尔效应。图 2-98 显示了 Katayama 和

Hasegawa(1982)的极向克尔光谱。除了 $GdFe_2$ 外，光谱具有相似线形，在近 4.3eV 处有一个明显的极小值。这种线形与铁的十分不同，而解释则悬而未决。

• p. 239 •

2.8.2 非晶态薄膜

实际应用于磁光记录的大多数材料由非晶态的镧系-Fe-Co 薄膜构成。相应的研究数目是庞大的，这里只能评述一些。这类材料的突破，与实际理由的联系多于它的独特磁光性能。镧系-Fe-Co 薄膜的实际和经济的优点是：利用溅射方法在玻璃和塑料基片制备这些薄膜有潜力。因为它们与氧化物相反，不需要随后的热处理；这些基片能预先开槽，以便向光学头的跟踪随动系统提供跟踪信号。这些合金的非晶态本质，可以通过调节成分得到写入温度的最佳条件，也有助于消除来自晶粒边界的噪音。当然，对非晶态合金最关心的是产生足够大的垂直各向异性。Chaudhari 等(1973)证实：利用射频或直流溅射，能够制备具有足够大垂直各向异性的 Gd-Co 和 Gd-Fe 非晶态薄膜。Gambino 等(1974)讨论了这种各向异性的根源，通过排除过程，得出结论：原子短程序是溅射非晶态 Gd-Co 薄膜中各向异性的主要来源。对各向异性大小的一个估算表明为 10^{26}—10^{27}Co-Co 对 m^{-3}，亦即只有钴对的较少部分会从优取向提供观测到的各向异性。对不同镧系的后来研究表明，单离子各向异性也起重要作用。通过显示单轴各向异性作为 $(Gd_{0.75}R_{0.25})_{0.19}Co_{0.81}$ 非晶态薄膜中镧系置换元素的函数，图 2-99 证实了这个效应。根据薄膜从基片移动前后的数据之间有较小差别，可以了解到应力感生各向异性并不重要。非晶态稀土过渡金属合金的磁性是明显的。一般说，轻稀土元素与 3d 磁矩是铁磁性耦合，而重稀土元素与 3d 磁矩是反铁磁性耦合。在后一情况，磁矩会发生补偿，而补偿温度可用成分来调节。因为 Fe-Fe 交换对原子间隔有强的灵敏性，非晶态稀土铁合金的补偿温度通常低于钴的合金。

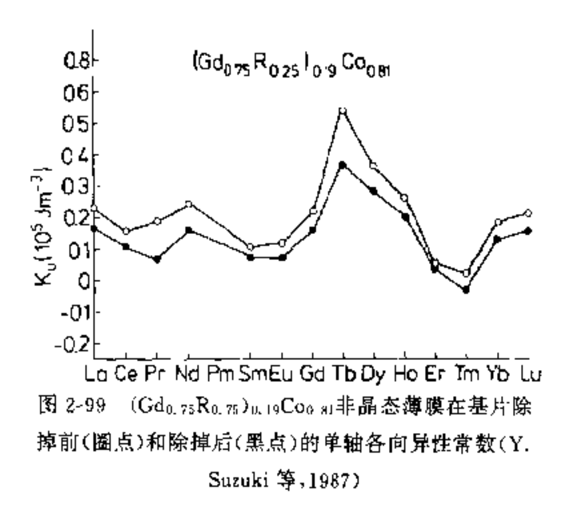


图 2-99 $(Gd_{0.75}R_{0.75})_{0.19}Co_{0.81}$ 非晶态薄膜在基片除掉前(圈点)和除掉后(黑点)的单轴各向异性常数(Y. Suzuki 等，1987)

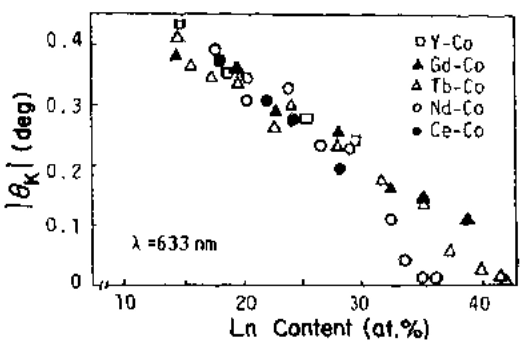


图 2-100 不同的非晶态稀土过渡元素薄膜在 6.33nm 时室温克尔旋转随镧系含量的变化关系(Choe 等，1987)

• p. 240 •

非晶态稀土过渡金属合金的克尔信号是较为适中的，而且一般随着稀土含量的增加而减少。作为例子，图 2-100 重现 Choe 等(1987)的在波长 633nm 时的数据。为了抵消来自过渡元素的减少信号，镧系元素应该具有室温磁矩和在所需光谱范围的磁光活性跃迁。如我们在镧系一节看到的，第二个要求可能是用 Ce^{3+}，Pr^{3+}，Nd^{3+}，Eu^{2+} 和 Tm^{2+} 来填充。

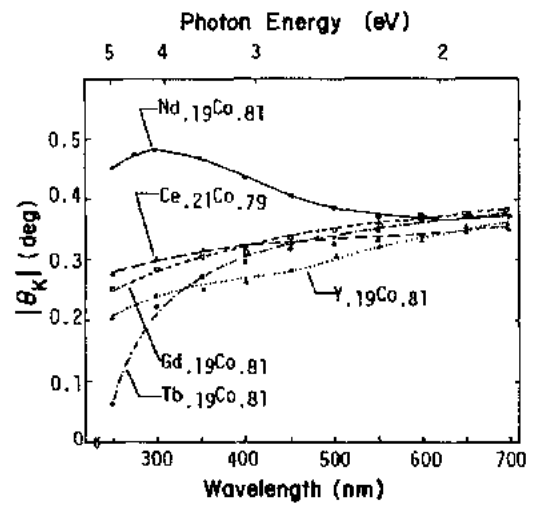


图 2-101 一些镧系-钴薄膜在钴浓度为 81 和 79at. % 时的室温克尔旋转光谱。磁场为 1.3T(Choe 等,1987)

显示于图 2-101 的 Choe 等(1987)的数据表明,钕确实在低波长处对克尔信号有改善作用,而铈只是减缓旋转随镧系含量增加引起的减少。Weller 和 Reim(1989)对 $Nd_x(Fe,Co)_{1-x}$也观测到类似的特性。Gambino 和 McGuire(1986)研究了钕和镨的置换,并报道一种具有 20at. % Pr 和 40at. %的 Fe 和 Co 的材料在 633nm 时克尔旋转为 0.59°。Suzuki 和 Katayama(1986)研究了 Nd-Fe-Co 和 Pr-Co 薄膜的磁性和磁光性质。一种成分为 $Nd_{40}(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{60}$的材料在 500nm 的最大克尔旋转为 0.55°。同一科研组在下年研究了 Pr-Fe 薄膜(T. Suzuki 等,1987)。Weller 和 Reim(1989)也研究了 $Pr_x(Fe,Co)_{1-x}$和 $Eu_x(Fe,Co)_{1-x}$。对前一组非晶态薄膜,他们发现在 4 和 5eV 之间有一个克尔旋转的增长;而在后一组材料中,没有观测到铕贡献的迹象,尽管 XPS 数据表明在非晶态薄膜中铕处于二价态。对 Nd-Co 和 Nd-Fe 的非晶态薄膜中的法拉第旋转也感到兴趣。McGuire 等(1987)报道了 $Nd_{75}Co_{25}$在 1.8eV 处有最大旋转 5×10^5deg・cm^{-1}($\equiv8.7\times10^5$rad・m^{-1})。

・p. 241・

Hansen 等人(1987)决定了$(Gd,Tb)_{1-x}(Fe,Co)_x$非晶态合金的法拉第旋转和克尔旋转;他们做了信号分析,假设旋转可表达成由过渡元素和镧系元素引起的旋转之和。早期进行含有上述四元素中的两个或三个元素的薄膜研究的有:Imamura 和 Mimura(1976),Višňovský等(1976),Urner-Wille 等(1978),Katayama 和 Hasegawa(1982),Togami

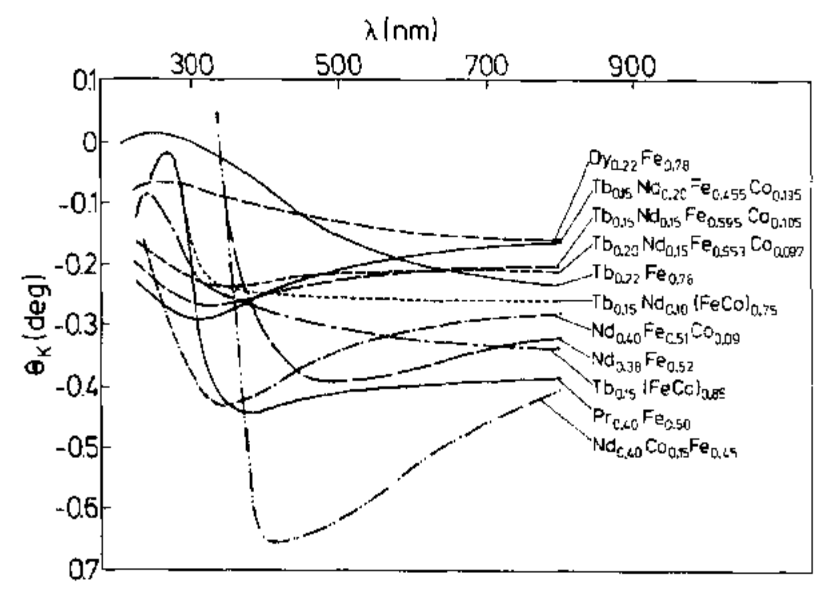


图 2-102 一组非晶态稀土过渡金属薄膜(含不同元素可达四种之多)的室温克尔旋转光谱(Suzuki 等,1988)

(1982),Tsunashima 等(1982),Conell 和 Allen(1983),Sato 和 Togami(1983),Buschow 和 van Engen(1984),Imamura 等(1985),Gambino 等(1986),McGuire 等(1986),Wolniansky 等(1986),以及 Choe 等(1987)。较近的研究有:Suzuki 等(1988)以及 Weller 和 Reim(1989)。取自 Suzuki 等(1988)的图 2-102,给出非晶态稀土过渡元素合金和它们的克尔旋转光谱种种可能的图像。附加的置换集中在重金属 Bi,Sn 和 Pb(Umer-Wille 等,1980;Masui 等,1984)。与石榴石相似,这些重金属倾向于增加稀土过渡元素合金中的磁光信号。它的机理可能是由重金属向过渡金属态的自旋劈裂态的传递。

2.9 应　用

在 2.4—2.8 节中不同材料的论述证实,大部分的磁光研究是与磁光盘的发展直接联系的。磁光学的第二种重要应用是非互易元件。本节综述这两种磁光学的主要应用,并讨论在前几节未涉及的某些问题和新近发展。

· p. 242 ·

2.9.1 磁光记录原理

磁光记录结合磁学和光学存储的优点。信息存储在磁畴中,而写入和读出都用激光束进行。与具有动态随机访问的半导体记忆元件比较(DRAM),磁光元件的优点是每位廉价,而缺点是需要很长的访问时间。与其他两种类型的激光可编址高密度记录器件,即烧孔和玻璃化比较,磁光记录提供无限个循环。磁光记录在可擦写永久存储领域的有力竞争者是 Winchester 工艺,它具有≥10^{11}位 m^{-1}的容量,量级为 1 至 10ms 的介质访问时间,以及每位的廉价。在这种工艺中,信息也是磁存储的,但写入和读出是用一个感应线圈。原来,磁光记录具有的优点是能够使用较小的磁性位,由于这些位的最小有用尺寸是由激光器的波长决定的。在生产感应头时引进薄膜工艺,已经显著地增加了在 Winchester 系统中每单位面积的位密度。另外,通过把一些盘堆积在同一主轴上,能够获得每单位体积很高的存储密度。遗留的问题是磁盘和磁头之间的很小距离≈100nm,在磁盘碎裂情况下会引起存储信息的损失。磁光存储不因这类问题受损失,而且允许用户交换磁盘。

· p. 243 ·

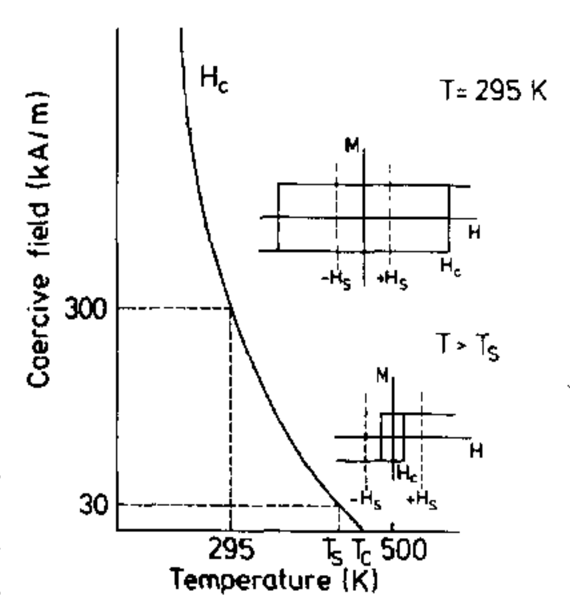


图 2-103　一种非晶态过渡金属合金的矫顽场随温度变化的简示图(Hansen 等,1990)

位的写入是通过用一个聚焦固态激光器在磁盘的一个区域加热一个脉冲(≈10mW,60ns);磁盘要在一个临界温度(称为转换温度 T_s)之上,用一个磁场 H_s 使在这个区域的磁化强度方向反转。图 2-103(Hansen,1990)表明,对好的转换性能,矫

顽场 H_c 应该从一个远大于室温转换磁场 H_s 的值，减少到一个小于在转换温度时的 H_s 的值。简示于图 2-103 的 H_c 与温度的关系，对应于居里点写入的需要。第二种可能性是在具有一个补偿温度的亚铁磁材料的补偿点写入。因为 H_c 与单轴各向异性常数对磁化强度的比值成正比，矫顽场在补偿温度 T_{comp} 处趋于无限大。如果 T_{comp} 接近室温，则 H_c(300K)远大于 H_s。随着温度的增加，H_c 减少并在某一温度低于 H_s，这个温度可比有序温度 T_N 低很多。对补偿点写入的一个严重妨碍是要求 T_{comp} 和成分在整个磁盘的高均匀性。

磁光记录的主要问题是写入速度。原则上，通过在恒定激光器功率时场调制方法来直接重写是可能的。然而，倒转整个磁盘的磁场是一个更缓慢的过程，而且把转换频率限制到低于 10MHz(Tanaka 等，1987；Hansen，1990)。在恒磁场时激光器调制更显快速，通常容许传递每秒几兆位的速率。如果引进直接写入，则这个速率可能多于原有的两倍。现在，激光器光束通过磁盘两次。在第一次通过时，旧数据在整个扇区被清除；而在第二次通过时新数据被写入。Kryder(1990)综述了他的研究组和其他人建议的容许直接重写的各种技术。有一种方法是利用具有补偿温度高于室温几十度的亚铁磁稀土过渡元素薄膜(Shieh 和 Kryder，1986)。在这些薄膜中，在没有外磁场，但利用退磁场情况通过局部加热薄膜，微米尺寸的磁畴能够成核。清除是利用低强度激光脉冲和退磁场进行的。在另一种途径(Ruigrok 等，1988；Miyamoto 等，1989)中，用一个磁头在磁膜上而几微米处飞动来写入位。第三种途径需要具有不同居里温度和矫顽力的多层膜(Saito 等，1987)。

• p. 214 •

磁光写读系统的一个标准装置示意图参见图 2-104(Vieth 等，1989)。它使用一组分光器和两个在数据通道中的检测器，将信号馈入一个微分放大器以获得最佳读出性能(参看 2.3.1 节 Wollaston 棱镜方法)。两个其他检测器用作聚焦和跟踪。利用极向磁光克尔效应或法拉第效应能够读出。为了容许双面存储，对后一种情况必须在磁光薄膜下面沉积一个反射薄膜，使光线两次通过薄膜。实际上，使用克尔效应更频繁，而金属薄膜比绝缘薄膜有较好的散热性。

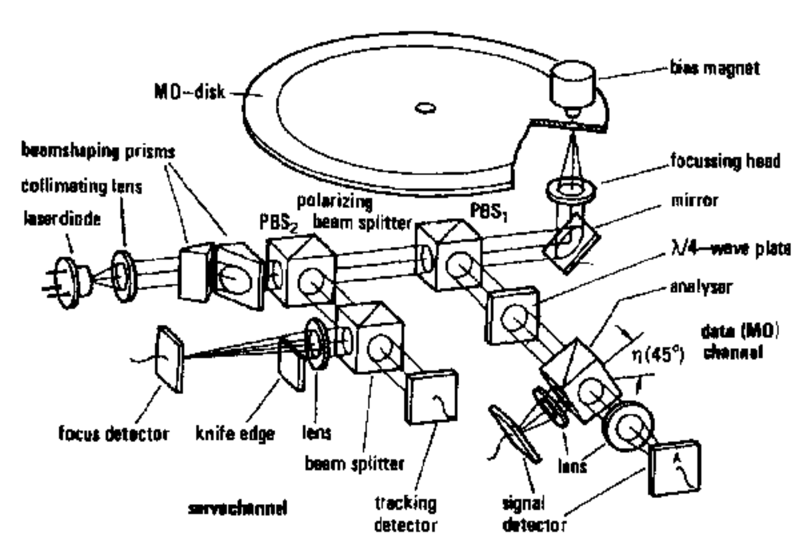


图 2-104 磁光盘的读出和写入装置简图(Vieth 等，1989)

2.9.2 磁光记录的多层系统

• p. 245 •

除了上述对材料的要求(亦即,大的磁光信号、T_C、T_H 和/或 T_{comp} 在所需的温度范围,单轴各向异性和矫顽力的强温度关系等)外,其他重要因素包括:磁畴尺寸,微晶粒尺寸和

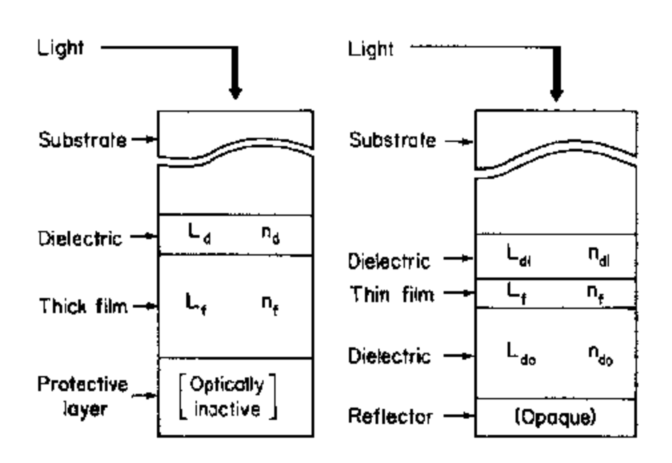


图 2-105 磁光双层结构(左边)和四层结构(右边)简图(Bloomberg 和 Conell,1987)

化学稳定性。一些后列问题如果存在,可用沉积一个保护层来减少。如图 2-105 的简图所示(Bloomberg 和 Conell,1987),如果电介质的厚度和折射率经过正确选择,则用电介质做成的一层保护层,也能改善磁光性能。在一个磁光盘中,光一般穿透基片。由于光束在基片外表面没有聚焦,磁光盘变得对尘埃或指印不灵敏。图 2-105 的左边显示由电介质、磁光介质和保护层组成的多层薄膜。选择磁光薄膜有足够厚度,所以没有光到达保护层,因此,这种系统叫做双层。Reim 和 Weller(1988a)报道了两种双层,它们的组成是:都有一个 100nm 厚的 $Tb_{22}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{0.78}$ 薄膜,加上一个厚度为 50 或 20nm 的电介质 AlN 薄膜。图 2-106 表示对这两种双层结构所测量的显著克尔旋转,以及用光学常数和不同薄膜厚度的计算。对厚度为 50nm 和 AlN 薄膜,Reim 和 Weller 发现在某一波长处旋转角有因数约为 2 的一个增强;这个波长比第一级近似的预期值稍低,这说明延迟 $\Delta=2n_D d$ 应等于 $\lambda/2$。遗憾的是,这个 2 的

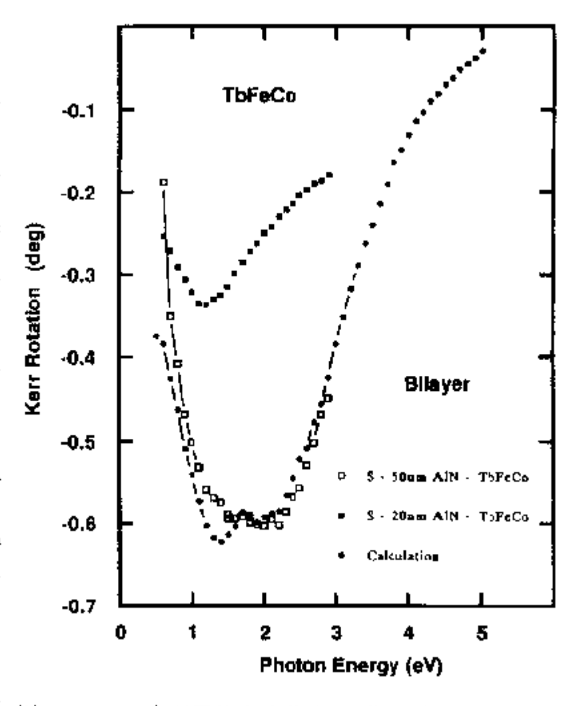


图 2-106 一个双层的实验基片(石英)入射克尔旋转(空方块点):这个双层由一个 50nm 厚 AlN 薄膜和一个 100nm 厚 $Tb_{0.22}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{0.78}$ 薄膜组成。与这些数据作比较的有:一个双层(其中电介质薄膜厚度低于干涉极限)的实验结果(实方块点)和考虑多重反射的计算结果(圆点)(Reim 和 Weller,1988)

因数不能完全传递给磁光盘的性能;因为电介质层导致反射率的减少,这同时影响优值。需要对优值定义的来龙去脉做点简单评论。对技术应用说,信号噪音比是一个严格的量。如果主要噪音是散粒噪音和使用类似图 2-104 的读出系统,则信号噪音比与 $R^{1/2}(\theta_K^2+\epsilon_K^2)^{1/2}$成正比。这个量通常叫做优值,但不同于定义 $R(\theta_K^2+\epsilon_K^2)^{1/2}$,后一定义是根据用一个与反射椭圆偏振光束成方位角-θ_K 的分析器得到的传输强度导出的。在另一个用电介质层增强克尔信号的研究中,Weller 和 Reim(1989)发现,对一个 200nm 厚的 $Tb_{20}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{80}$薄膜,$|\theta_K|$从约 0.3°增加到 1.5°,但 R 从约 55%减少到 13%;这种薄膜用一个 89nm 厚的 AlN 层覆盖,而顶部没有基片。结果是优值 $R^{1/2}(\theta_K^2+\epsilon_K^2)^{1/2}$从 0.21°增强到 0.5°。Morishita 等(1988)报道,一个将 FeTb 层夹于两个硅层之间组成的系统的旋转为-25°;但几乎零反射。为了进一步提高优值,可以制造出如图 2-105 右边所示的四层。在这个系统中,在磁光薄膜的两边发生干涉增强,法拉第旋转和克尔旋转都有贡献。Reim 和 Weller(1988a)报道$|\theta_K|$的最大值为 1.8°,这可与入射光通过基片的双层的 0.6°相比较;因为基片减少表观旋转的因数约略为 2。对由玻璃基片/AIM(70nm)/$Tb_{24}(Fe_{0.82}Co_{0.12})_{76}$(20nm)/AIN(30nm)/Cu(40nm)组成的一个优化系统,Reim(1990)发现,$|\theta_K|$为 2.2°,优值为 0.78°。

• p. 246 •

在前几节已经看到,某些金属具有在等离子频率的陡峭反射率边沿(CeSb,NdS,Nd_3S_4,$CuCr_2S_4$),显示在这些能量处有较窄的克尔旋转峰,这是由于联系克尔旋转与非对角电导率的式(2-42)中系数 A 和 B 的似谐振特性。这种效应有时叫作增强,虽然非对角电导率和光学常数的实验或分析表明(Schoenes,1987):具有同一磁光跃迁的非金属一般具有相当大的克尔旋转。因此,实际上在磁性金属中的自由载流子由于它们对光学常数的贡献而使克尔信号减少;但在等离子边沿附近,光学常数变得足够小,以致恢复如同在非金属类似物中的类似克尔值。例外的有 TmS 和 TmSe,它们显示本征的能带内磁光效应(Schoenes 和 Reim,1988)。Ohta 等(1983)首先使用一个金属双层结构,以便将一种金属的磁光活性与另一种金属在近等离子边沿处的小光学常数结合起来。他们发现,在 $\lambda=633$nm 处 Gd-Tb-Fe 薄膜(厚度≈20nm)的克尔旋转显示下列情况:如果它们是沉积在 Cu,Ag 或 Au 上,则有一个增长;如果它们是沉积在 Al 上,则没有增长。在一系列文章中,Katayama 和合作者(例如参看 Katayama 等,1986;1988)报道了多层膜的磁光克尔研究;这些薄膜是由磁光活性的 Fe 或 Co 薄膜和惰金属 Ag,Au 和 Cu 的层组成的。图 2-107 显示双层结构的结果;这种结构是由在薄的 Cu 膜顶部的 Fe 膜(厚度范围为 3.7—30μm)

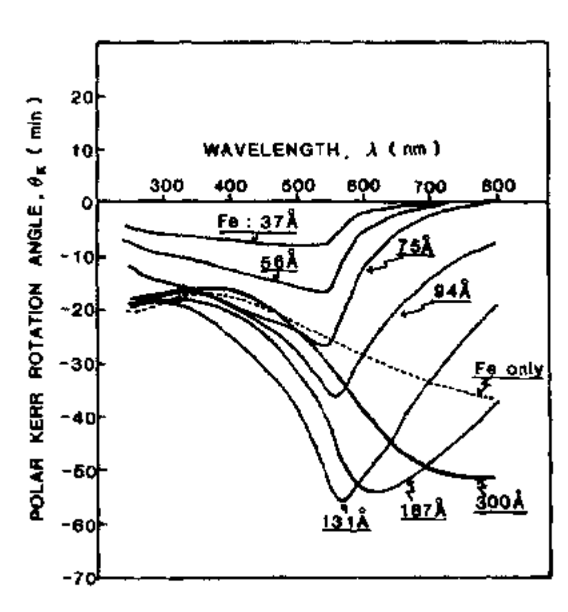


图 2-107 由在 240nm 厚 Cu 膜上沉积 Fe 膜组成的双层的表观法拉第旋转。Fe 膜的变化厚度以 Å 给出。为了比较,还显示纯 Fe 的光谱(Katayama 等,1988)

组成的(Katayama 等,1988)。对厚度为13.1nm的Fe膜,可以看到在接近Cu的等离子边沿处有最大旋转。正如由Sato和Kika(1988)指出、并为Nies和Kessler(1990)所强调的,观测到的克尔光谱的厚度关系,能够用在Fe内的多层反射和波叠加来很好解释;将矩阵方法利用来处理Fresnel方程的典型计算,与实验结果有良好一致。Reim和Weller(1988b)研究了Tb-Fe-Co在Cu和Ag上的双层。这些作者报道,对射频溅射在薄Ag膜上的11nm厚的$Gd_{11}Tb_{11}(Fe_{0.80}Co_{0.20})_{78}$薄膜,在3.7eV处的克尔旋转为$-1°$。同一研究组还对下列薄膜进行了测量:沉积在Ag,Au,Cu,TiN和ZrN上的Fe-Co薄膜,以及沉积在LaB_6上的$Tb_{16}(Fe_{0.80}Co_{0.20})_{84}$薄膜(Weller和Reim,1989)。对于后一种薄膜,他们发现位于1.8eV处的旋转峰为$-1.6°$。Katayama等(1986),Weller和Reim(1989),以及Hashimoto等(1989)还研究了某些周期的多层膜。优值增强与对双层几乎相同。然而,随着单层厚度减少,有引起兴趣的新可能性。较薄的磁性薄膜趋向于有较大的垂直各向异性,而界面体积的增加容许利用交换耦合来优化磁光介质的性能(Wakabayashi等,1989;Nakamura等,1989;Zeper等,1989;Ochiai等,1989;Hasbimoto等,1989;Ferré等,1990)。金属多层膜有可能成为第二代磁光盘的基础。

2.9.3 非互易元件

·p.247·

Rayleigh光阱(简图见图2-108)是光隔离器或所谓非互易元件的基础。它容许光从一个方向传过器件,但禁止光从另一个方向穿行。随着通信中光数据传输重要性的增长,对非互易元件的需求发展十分迅速。需要非互易元件来防止从光学系统到激光器的反馈。这种相互作用能够导致激光器的频率、位相和/或振幅的涨落,从而导致错位率的增长。在具有频率编码的相干光学系统中,需要60dB的光学隔离(Vodbanel等,1986)。

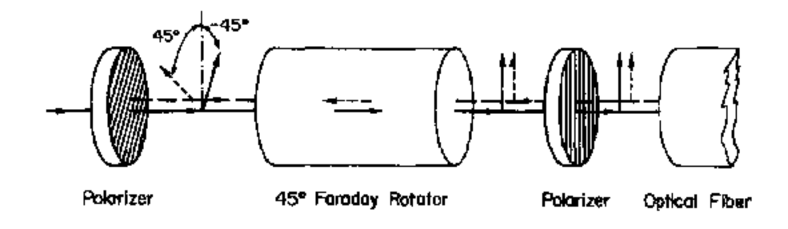


图2-108 Rayleigh光阱简图。在第二个偏振器右边的光路中光学元件的反射光,用第一个偏振器阻挡它回到光源

含有在两个偏振器之间的一块YIG晶体的微光隔离器,从1980年代中期以来已经使用(Sairasaki等,1986)。在1.3μm波长时,使YIG中的偏振方向旋转45°所需的晶体长度约2.3mm。使YIG饱和所需的磁场等于几个10^{-3}T。为了让入射偏振方向有光学绝缘独立性,光束可劈裂为具有垂直偏振的两个分量,它们一起旋转后再组合。通常,把一个互易的$-45°$旋转器加到非互易45°旋转器上,这就保持传输光束的初始偏振方向,而反射光则旋转90°(Schmitt和Dammann,1987)。微光隔离器不太适用于耦合光纤系统,因此发展了波导隔离器。图2-109表示在YIG中装配埋沟波导的三个步骤(Pross等,1988)。每个独立层的典型厚度约为5μm,而磁光活性材料是$Y_{2.8}Bi_{0.2}Fe_{4.3}Ga_{0.7}O_{12}$或$Y_{2.7}Bi_{0.3}Fe_{4.7}Al_{0.3}O_{12}$,它们用液相外延方法生长在钆-镓石榴石晶片上。在薄膜和这些埋沟波导管中的

传播模式是 TE(横电)波和 TM(横磁)波。将一个波有效地变换成另一个波需要位相调配,实现这种变换是在这个领域的流行研究探索之一。另一个目标是将非互易元件和互易元件集成在一个波导中(例如参看 Koshizuka,1986;或 Schmitt 和 Dammann,1987)。

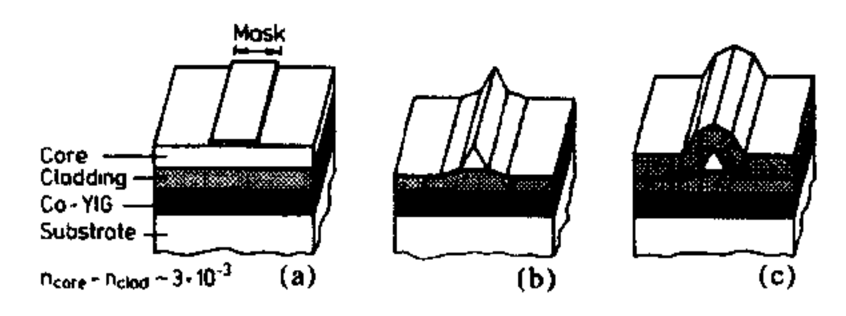


图 2-109 YIG 中埋沟波导的装配:(a)平面单模波导;(b)蚀刻凸缘波导;(c)埋沟波导(Pross 等,1988)

2.10 参 考 文 献

Abe, M., Gomi, M. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 8172–8174.

Abe, M., Gomi, M., Nomura, S. (1980), *Jpn. J. Appl. Phys. 19*, 1329–1332.

Abe, M., Shono, K., Kobayashi, K., Gomi, M., Nomura, S. (1982), *Jpn. J. Appl. Phys. 21*, L22–L24.

Adachi, K. (1961), *J. Phys. Soc. Jpn. 16*, 2187–2206.

Adachi, K., Matsui, M., Fukuda, Y. (1980), *J. Phys. Soc. Jap. 48*, 62–70.

Afonso, C. N., Lagunas, A. R., Briones, F., Giron, S. (1980), *J. Magn. Magn. Mat. 15–18*, 833–834.

Afonso, C. N., Giron, S., Lagunas, A. R., Vincent, J. L. (1981), *IEEE Trans. Magn. MAG-17*, 2849–2851.

Ahrenkiel, R. K., Coburn, T. J. (1975), *IEEE Trans. Magn. MAG-11*, 1103–1108.

Ahrenkiel, R. K., Moser, F., Lyu, S. L., Pidgeon, C. R. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 1452–1453.

Ahrenkiel, R. K., Lee, T. H., Lyu, S. L. Moser, F. (1973), *Solid State Commun. 12*, 1113–1115.

Ahrenkiel, R. K., Coburn, T. J., Carnall, E. Jr. (1974), *IEEE Trans. Magn. MAG-10*, 2–7.

Ahrenkiel, R. K., Coburn, T. J., Pearlman, D., Carnall, E. Jr., Martin, T. W., Lyu, S. L. (1975a), *AIP Conf. Proc. 24*, 186–187.

Ahrenkiel, R. K., Lyu, S. L., Coburn, T. J. (1975b), *J. Appl. Phys. 46*, 894–899.

Amzallag, E. (1970), *Ann Phys. 5*, 27–35.

Andresen, A. F., Hälg, W., Fischer, P., Stoll, E. (1967), *Acta Chem. Scand. 21*, 1543.

Antonini, B., Geller, S., Paoletti, A., Paroli, P., Tucciarone, A. (1978), *Phys. Rev. Lett. 41*, 1556–1558.

Arend, H., Schoenes, J., Wachter, P. (1975), *phys. stat. sol. (b) 69*, 105–112.

Argyres, P. N. (1955), *Phys. Rev. 97*, 334–345.

Atkinson, R. (1977), *Thin Solid Films 47*, 177–186.

Atkinson, R. Lissberger, P. H. (1974), *Int. J. Magn. 6*, 227–241.

Baer, Y., Zürcher, Ch. (1977), *Phys. Rev. Lett. 39*, 956–959.

Becquerel, H. (1897), *Comptes Rend. 125*, 679.

Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986), *Z. Fhys. B64*, 189–193.

Bennett, H. S., Stern, E. A. (1965), *Phys. Rev. 137*, A448–A461.

Berkner, D. D. (1975), *Phys. Lett. A54*, 396–398.

Bielov, K. P., Henkie, Z., Dimitrievsky, D. S., Levitin, R. Z., Trzebiatowski, W. (1973), *Zh. Eksp. & Teor. Fiz. 64*, 1351.

Blazey, K. W. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 2273–2280.

Bloomberg, D. S., Conell, G. A. N. (1987), in: *Magnetic Recording*. New York: McGraw-Hill, Vol. 2, pp. 305–399.

Boccara, A. C., Ferré, J., Badoz, J. (1969a), *phys. stat. sol. 36*, 601–608.

Boccara, A. C., Ferré, J., Briat, B., Billardon, M., Badoz, J. P. (1969b), *J. Chem. Phys. 50*, 2716–2718.

Bonenberger, R. (1978), *Dissertation. Technische Hochschule Aachen*, unpublished.

Bongers, P. F., Haas, C., van Run, A. M. J. G., Zanmarchi, G. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 958–963.

Boppart, H., Wachter, W. (1984), in: *Moment Formation in Solids*. New York: Plenum Publ., pp. 229–235.

Borghesi, A., Guizetti, G., Samoggia, G., Reguzzoni, E. (1981), *Phys. Rev. Lett. 47*, 538–541.

Born, M. (1964), *Principles of Optics*. London: Springer.

Boswarva, I. M., Howard, R. E., Lidiard, A. D. (1962), *Proc. Roy. Soc. A 269*, 125–141.

Boudewijn, P. R., Haas, C. (1980), *J. Magn. Magn. Mat. 15–18*, 787–788.

Brändle, H. (1990a), unpublished.

Brändle, H. (1990b), *PhD thesis, ETH Zürich*, unpublished.

Brändle, H., Schoenes, J., Hulliger, F. (1989), *Helv. Phys. Acta 62*, 199–202.

Brändle, H., Schoenes, J., Wachter, P., Hulliger, F., Reim, W. (1990a), *Appl. Phys. Lett. 56*, 2602–2603.

Brändle, H., Schoenes, J., Hulliger, F., Reim, W. (1990b), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 2795–2797.

Brändle, H., Schoenes, J., Hulliger, F., Reim, W. (1990c), *J. Magn. Magn. Mat. 83*, 29–31.

Brändle, H., Schoenes, J., Wachter, P., Hulliger, F., Reim, W. (1991a), *J. Magn. Magn. Mat. 93*, 207–210.

Brändle, H., Reim, W., Weller, D., Schoenes, J. (1991b), *J. Magn. Magn. Mat. 93*, 220–224.

Brändle, H., Schoenes, J., Hulliger, F., Reim, W. (1991c), to be published.

Buchenau, U., Müller, I. (1972), *Solid State Commun. 11*, 1291–1293.

Buhrer, C. F. (1969a), *J. Appl. Phys. 40*, 4500–4502.

Buhrer, C. F. (1969b), *J. Phys. & Chem. Solids 30*, 1273–1276.

Buhrer, C. F. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1393–1394.

Burkhard, H., Jaumann, J. (1970), *Z. Phys. 235*, 1–19.

Burlet, P., Rossat-Mignod, J., Troć, R., Henkie, Z. (1981), *Solid State Commun. 39*, 745–749.

Busch, G., Junod, P., Wachter, P. (1964), *Phys. Lett. 12*, 11–12.

Busch, G., Magyar, B., Wachter, P. (1966), *Phys. Lett. 23*, 438–440.

Buschow, K. H. J. (1988), *Handbook on Ferromagnetic Materials*, Vol. 4. Amsterdam: North-Holland, p. 493.

Buschow, K. H. J., van Engen, P. G. (1981a), *J. Appl. Phys. 52*, 3557–3561.

Buschow, K. H. J., van Engen, P. G. (1981b), *Mat. Res. Bull. 16*, 1177–1184.

Buschow, K. H. J., van Engen, P. G. (1981c), *Solid*

State Commun. 39, 1–3.
Buschow, K. H. J., van Engen, P. G. (1981d), *J. Magn. Magn. Mat. 25*, 90 96.
Buschow, K. H. J., van Engen, P. G. (1984), *Philips J. Res. 39*, 82–93.
Buschow, K. H. J., van Engen, P. G., Jongebreur, R. (1983), *J. Magn. Magn. Mat. 38*, 1–22.
Buschow, K. H. J., van Engen, P. G., de Mooij, D. B. (1984), *J. Magn. Magn. Mat. 40*, 339–347.
Cable, J. W., Wollan, E. O., Koehler, W. C. (1965), *Phys. Rev. 138*, A755–A759.
Canit, J. C., Badoz, J., Briat, B., Krishnan, R. (1974), *Solid State Commun. 15*, 767–770.
Carey, R., Thomas, B. W. J., Bains, G. S. (1990), *J. Magn. Magn. Mat. 83*, 21–22.
Chamberland, B. L. (1977), *CRC Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences 7*, 1–31.
Chase, L. L. (1974), *Phys. Rev. B10*, 2226–2231.
Chaudhari, P., Cuomo, J. J., Gambino, R. J. (1973), *Appl. Phys. Lett. 22*, 337–339.
Chen, D., Gondo, Y. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 1024–1025.
Chen, D., Stutius, W. E. (1974), *IEEE Trans. Magn. MAG-10*, 581–586.
Chen, D., Ready, J. F., Bernal, G. E. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 3916–3927.
Chen, D., Aagard, R. L., Liu. T. S. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1395–1396.
Chetkin, M. V., Shcherbakov, Y. I., Volenko, A. P., Shevchuk, L. D. (1975), *Sov. Phys. JETP 40*, 509–511.
Choe, Y. J., Tsunashima, S., Katayama, T., Uchiyama, S. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. No. S1*, 273–276.
Clemens, K. H., Jaumann, J. (1963), *Z. Phys. 173*, 135–148.
Clover, R. B., Rayl, M., Gutman, D. (1971), *AIP Conf. Proc. 5*, 264–268.
Coburn, T. J., Ahrenkiel, R. K., Carnall, E. Jr., Pearlman, D. (1974), *AIP Conf. Proc. 18*, 1118–1121.
Coehoorn, R., de Groot, R. A. (1985), *J. Phys. F: Met. Phys. 15*, 2135–2144.
Coehoorn, R., Haas, C., de Groot, R. A. (1985), *Phys. Rev. B31*, 1980–1986.
Coey, J. M. D., McGuire, T. R., Tissier, B. (1981), *Phys. Rev. B24*, 1261–1273.
Colominas, C. (1967), *Phys. Rev. 153*, 558–560.
Comstock, R. L., Lissberger, P. H. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1397–1398.
Connell, G. A. N., Allen, R. (1983), *J. Magn. Magn. Mat. 31–34*, 1516–1518.
Cooper, B. R. (1965), *Phys. Rev. 139*, A1505–A1514.
Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., Pinkerton, F. E. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2078–2082.
Cros, C., Dance, J. M., Grenier, J. C., Wanklyn, B. M., Garrad, B. J. (1977), *Mater. Res. Bull. (USA) 12*, 415–419.
Crossley, W. A., Cooper, R. W., Page, J. L., van Stapele, R. P. (1969), *Phys. Rev. 181*, 896–904.
Daalderop, G. H. O., Mueller, F. M., Albers, R. C., Boring, A. M. (1988), *J. Magn. Magn. Mat. 74*, 211–218.
Davis, J. A., Bunch, R. M. (1984), *Appl. Optics, 23*, 633–636.
Day, P. (1979), *Accounts of Chemical Research 12*, 236–243.
de Groot, R. A., Buschow, K. H. J. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 1377–1380.
de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., Buschow, K. H. J. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 2024–2027.
de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., Buschow, K. H. J. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2151–2154.
Deryagin, A. V., Andreev, A. V. (1976), *Sov. Phys. JETP 44*, 610–613.
Dhar, S. K., Malik, S. K., Vijayaraghavan, R. (1981), *J. Phys. C 14*, L321–L324.
Dillon, J. F., Jr. (1959), *J. Phys. Radium 20*, 374–377.
Dillon, J. F., Jr., Kamimura, H., Remeika, J. P. (1966), *J. Phys. Chem. Solids 27*, 1531–1549.
Dillon, J. F., Jr., Albiston, S. D., Fratello, V. J. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 241–244.
Dresselhaus, G., Kip, A. F., Kittel, C. (1955), *Phys. Rev. 128*, 368–384.
Drews, U., Jaumann, J. (1969), *Z. Angew. Phys. 26*, 48–50.
Ebert, H. (1989), *Proc. ISOMES '89*, Duisburg, March 1989.
Ebert, H., Strange, P., Gyorffy, B. L. (1988), *J. Physique 39*, C8-31–C8-36.
Edelman, I. S., Dustmuradov, G. (1980), *Magnitnye Poluprovodniki i ikh Svoista, Physical Institute, Krasnoyarsk*, 161–170.
Edelman, I. S., Dustmuradov, G., Kononov, V. P. (1983), *phys. stat. sol. (b) 117*, 351–354.
Egashira, K., Yamada, T. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 3643–3648.
Egashira, K., Katsui, A., Shibukawa, A. (1977), *Rev. Electr. Commun. Lab. 25*, 163–171.
Ehrenreich, H., Philipp, H. R. (1962), *Phys. Rev. 128*, 1622–1629.
Erskine, J. L. (1975), *AIP Conf. Proc. 24*, 190–194.
Erskine, J. L. (1976), *Phys. Rev. Lett. 37*, 157–160.
Erskine, J. L. (1977), *Physica B 89*, 83–90.
Erskine, J. L., Stern, E. A. (1973a), *Phys. Rev. B 8*, 1239–1255.
Erskine, J. L., Stern, E. A. (1973b), *Phys. Rev. Lett. 30*, 1329–1332.
Faraday, M. (1846), *Phil. Trans. Roy. Soc. 136*, 1.
Feinleib, J., Scouler, W. J., Dimmock, J. O., Hanus, J., Reed, T. B., Pidgeon, C. R. (1969), *Phys. Rev. Lett. 22*, 1385–1387.
Feldtkeller, E. (1972), *IEEE Trans. Magn. MAG-8*, 481–486.
Ferré, J. (1974), *J. Physique 35*, 781–801.
Ferré, J., Boccara, A. C., Briat, B. (1970), *J. Physique 31*, 631–636.
Ferré, J., Pisarev, R. V., Harding, M. J., Badoz, J., Kizhaev, S. A. (1973), *J. Phys. C: Solid State Phys. 6*, 1623–1638.
Ferré, J., Pénissard, G., Marlière, C., Renard, D., Beauvillain, P., Renard, J. P. (1990), *Appl. Phys.*

6, 1623–1638.
Ferré, J., Pénissard, G., Marlière, C., Renard, D., Beauvillain, P., Renard, J. P. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1588–1590.
Flippen, R. B. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 2026–2032.
Freeman, A. J., Koelling, D. D. (1974), in: *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties*. New York: Academic Press, Vol. 1, pp. 51–108.
Freiser, M. J. (1968), *IEEE Trans. Magn. MAG-4*, 152–161.
Freiser, M. J., Holtzberg, F., Methfessel, S., Pettit, G. D., Shafer, M. W., Suits, J. G. (1968), *Helv. Phys. Acta 41*, 832–837.
Fumagalli, P. (1990), *Dissertataion ETH-Zürich*, unpublished.
Fumagalli, P., Schoenes, J., Kaczorowski, D. (1988), *Solid State Commun. 65*, 173–176.
Fumagalli, P., Schoenes, J., Decroux, M., Fischer, O. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 5035–5037.
Fumagalli, P., Schoenes, J. (1991), to be published in Phys. Rev. B.
Gambino, R. J., McGuire, T. R. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 1365–1370.
Gambino, R. J., Chaudhari, P., Cuomo, J. J. (1974), *AIP Conf. Proc. 18*, 578–592.
Gambino, R. J., McGuire, T. R., Plaskett, T. S., Reim, W. (1986), *IEEE Trans. Magn. MAG-22*, 1227–1229.
Gebhardt, W. (1976), *J. Magn. Magn. Mat. 3*, 129–142.
Geller, S., Colville, A. A. (1975), *AIP Conf. Proc. 24*, 372–373.
German, K. H., Maier, K., Strauss, E. (1974), *Solid State Commun. 14*, 1309–1311.
Gomi, M., Abe, M., Nomura, S. (1979). *Jpn. J. Appl. Phys. 18*, 739–742.
Gomi, M., Kajima, M., Abe, M. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2170–2172.
Gomi, M., Satoh, K., Abe, M. (1988a), *Jpn. J. Appl. Phys. 27*, L1536–L1538.
Gomi, M., Satoh, K., Abe, M. (1988b), *J. Appl. Phys. 63*, 3642–3644.
Goodenough, J. B. (1965), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1200–1207.
Goodenough, J. B. (1967a), *Colloque Intern. du C.N.R.S. No. 157*, Orsay 1965, Editions du C.N.R.S., p. 1200–1207.
Goodenough, J. B. (1967b), *Solid State Commun. 5*, 577–580.
Goodenough, J. B. (1969), *J. Phys. Chem. Solids 30*, 261–280.
Goodenough, J. B. (1971), *Progress in Solid State Chemistry*. Oxford: Pergamon, Vol. 5, p. 145.
Oreiner, J. H., Fan, G. J. (1966), *J. Appl. Phys. Lett. 9*, 27–29.
Groń, T., Duda, H., Warczewski, J. (1990), *Phys. Rev. B41*, 12424–12431.
Guillot, M., Le Gall, H. (1976), *phys. stat. sol. (b) 77*, 121–130.
Güntherodt, G. (1974), *Phys. Condens. Matter 18*, 37–78.
Haas, C. (1970), *Crit. Rev. Solid State Sci. 1*, 47–98.
Hansen, P. (1990), *J. Magn. Magn. Mat. 83*, 6–12.
Hansen, P., Tolksdorf, W., Witter, K., Robertson, J. M. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1099–1104.
Hansen, P., Hartmann, M., Witter, K. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 257–260.
Harbeke, G., Pinch, H. (1966), *Phys. Rev. Lett. 17*, 1090–1092.
Harbeke, G., Berger, S. B., Emmenegger, F. P. (1968), *Solid State Commun. 6*, 553–555.
Hashimoto, S., Ochiai, Y., Aso, K. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28*, L1824–L1826.
Heikes, H. R. (1955), Phys. Rev. 99, 446–447.
Henkie, Z. (1980), *Physica B102*, 329ff.
Heusler, F. (1903), *Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5*, 219.
Huang, C. C., Ho, J. T. (1975), *Phys. Rev. B 12*, 5255–5260.
Huang, C. C., Pindak, R. S., Ho, J. T. (1974), *Solid State Commun. 14*, 559–562.
Hulliger, F. (1976), *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, Dordrecht-Holland/Boston: D. Reidel Publ. Comp.
Hulliger, F. (1979), in: *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: North-Holland, Chap. 33, p. 153.
Hulme, H. R. (1932), *Proc. Roy. Soc. A 135*, 237–257.
Imamura, N., Mimura, Y. (1976), *J. Phys. Soc. Jpn. 41*, 1067–1068.
Imamura, N., Tanaka, S., Tanaka, F., Nagao, Y. (1985), *IEEE Trans. Magn. MAG-21*, 1607–1612.
Inukai, T., Matsuoka, M., Ono, K. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 52–53.
Inukai, T., Sugimoto, N., Matsuoka, M., Ono, K. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 217–220.
Itoh, A. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28, Suppl. 28-3*, 15–20.
Itoh, A., Kryder, M. H. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1125–1126.
Itoh, A., Unozawa, K., Shinohara, T., Nakada, M., Inoue, F., Kawanishi, J. (1985), *IEEE Trans. Magn. MAG-21*, 1672–1674.
Itoh, A., Toriumi, Y., Ishii, T., Nakada, M., Inoue, F., Kawanishi, K. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2964–2966.
Jaggi, R., Methfessel, S., Sommerhalder, R. (1962), in: *Landolt-Börnstein*. Vol. II, part 9, pp. 1-180 to 1-199.
Jantz, W., Sandercock, J. R., Wettling, W. (1976), *J. Phys. C: Solid State Phys. 9*, 2229–2240.
Jayaraman, A., Narayanamurti, V., Bucher, E., Maines, R. G. (1970), *Phys. Rev. Lett. 25*, 1430–1433.
Jesser, R., Bieber, A., Kuentzler, R. (1981), *J. Physique 42*, 1157–1166.
Jung, W. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 2422–2426.
Kahn, F. J., Pershan, P. S., Remeika, J. P. (1969), *Phys. Rev. 186*, 891–918.
Kaldis, E., Fritzler, B., Spychiger, H., Jilek, E. (1982), *Proc. Int. Conf. on Valence Instabilities*, Zürich. Amsterdam: North-Holland, p. 131.

Kambara, T., Oguchi, T., Gondaira, I. K. (1980), *J. Phys. C: Solid State Phys. 13*, 1493–1511.
Kämper, K. P., Schmitt, W., Güntherodt, G., Gambino, R. J., Ruf, R. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2788–2791.
Kasuya, T. (1972), *Crit. Rev. Solid State Sci. 3*, 131–164.
Katayama, T., Hasegawa, K. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV:* Japan Inst. of Metals, Sendai, pp. 915–918.
Katayama, T., Awano, H., Nishihara, Y. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55*, 2539–2542.
Katayama, T., Suzuki, Y., Awano, H., Nishihara, Y., Koshizuka, N. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1426–1429.
Katsui, A. (1976a), *J. Appl. Phys. 47*, 3609–3611.
Katsui, A. (1976b), *J. Appl. Phys. 47*, 4663–4665.
Katsui, A., Shibukawa, A., Terui, H., Egashira, K. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 5069–5071.
Kerr, J. (1877), *Phil. Mag. 3*, 321.
Kharchenko, N. F., Belyi, L. I., Tutakina, G. P. (1969), *Sov. Phys.-Sol. State 10*, 2221–2223.
Kido, G., Miura, N., Kawauchi, K., Oguro, I., Dillon, J. F., Jr., Chikazumi, S. (1977), *Physica 89 B*, 147–149.
Kittel, C. (1951), *Phys. Rev. A83*, 208.
Kolodziejczak, J., Lax, B., Nishina, Y. (1962), *Phys. Rev. 128*, 2655–2660.
Koroleva, L. I., Shalimova, M. A. (1979), *Sov. Phys. Solid State 21*, 266–269.
Koshizuka, N. (1986), *Jpn. Ann. Rev. Electr. Comp. & Telecommun. 21*, 75–87.
Krichevtsov, B. B., Pavlov, V. V., Pisarev, R. V. (1988), *Sov. Phys. JETP 67*, 378–384.
Krinchik, G. S., Artem'ev, V. A. (1968), *Sov. Phys. JETP 26*, 1080–1085.
Krinchik, G. S., Gushchina, S. A. (1969), *Sov. Phys. JETP 28*, 257–259.
Krinchik, G. S., Nuralieva, R. D. (1959), *Sov. Phys. JETP 9*, 724–726.
Krinchik, G. S., Nurmukhamedov, G. M. (1965), *Sov. Phys. JETP 21*, 22–25.
Kryder, M. H. (1990), *J. Magn. Magn. Mat. 83*, 1–5.
Lacklison, D. E., Scott, G. B., Ralph, H. I., Page, J. L. (1973), *IEEE Trans. Magn. MAG-9*, 457–460.
Lam, D. J., Aldred, A. T. (1974), in: *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties*. New York: Academic Press, Vol. 1, pp. 109–179.
Lambeck, M., Michel, L., Waldschmidt, M. (1963), *Z. Angew. Phys. 15*, 369–371.
Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1960), *Electrodynamics of Condensed Media*. New York: Pergamon.
Lang, J. K., Baer, Y., Cox, P. A. (1981), *J. Phys. F Metal. Phys. 11*, 121–138.
Leciejewicz, J., Zygmunt, A. (1972), *phys. status sol. (a) 13*, 657–670.
Lee, T. H., Coburn, T., Gluck, R. (1971), *Solid State Commun. 9*, 1821–1824.
LeGall, H., Guillot, M., Marchand, A., Nomi, Y., Artinian, M., Desvignes, J. M. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 235–240.
Lehman, H. W., Harbeke, G., Pinch, H. (1971), *J. Physique Colloque 32*, C1-932 to C1-933.
Llinares, C., Monteil, E., Bordure, G., Paparoditis, C. (1973), *Solid State Commun. 13*, 205–208.
Löfgren, K.-E., Tuomi, T., Stubb, T. (1974), *Solid State Commun. 14*, 1285–1286.
Lotgering, F. K. (1965), *Proc. Intern. Conf. Magnetism*, Nottingham. The Institute of Physics and the Royal Society, London, 533–537.
Lotgering, F. K., van Stapele, R. P. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 417–423.
Lyons, K. B., Kwo, J., Dillon, J. F., Jr., Espinosa, G. P., McGlashan-Powell, M., Ramirez, A. P., Schneemeyer, L. F. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 2949–2952.
Majorana, Q. (1944), *Nuovo Cimento 2*, 1.
Madelung, O. (1962), in: *Landolt-Börnstein*. Berlin: Springer, Vol. II, part. 9.
Martens, J. W. D. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 3820–3823.
Martens, J. W. D., Peeters, W. L. (1983), *SPIE Proc. 420*, 231–235.
Martens, J. W. D., Voermans, A. B. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1007–1012.
Martens, J. W. D., Peeters, W. L., Erman, M. (1982), *Solid State Commun. 41*, 667–669.
Martens, J. W. D., Peeters, W. L., Nederpel, P. Q. J. (1983), *Surf. Sciences 135*, 334–340.
Martin, D. H., Neal, K. F., Dean, T. J. (1965), *Proc. Phys. Soc. 86*, 605–614.
Massenet, O., Buder, R., Since, J. J., Schlenker, C., Mercier, J., Kelber, J., Stucky, D. G. (1978), *Mat. Res. Bull. 13*, 187–195.
Masui, S., Kobayashi, T., Tsunashima, S., Uchiyama, S., Sumiyama, K., Nakamura, Y. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1036–1038.
Matthias, B. T., Bozorth, R. M., van Vleck, J. H. (1961), *Phys. Rev. Lett. 7*, 160–161.
Matsumoto, S., Goto, T., Syono, Y., Nakagawa, Y. (1978), *J. Phys. Soc. Jpn. 44*, 162–164.
Mavroides, J. G. (1972), in: *Optical Properties of Solids*. Amsterdam-London: North-Holland.
Mayer, L. (1958), *J. Appl. Phys. 29*, 1454–1456.
Mayer, L. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 384S–385S.
McElfresh, M. W., Plaskett, T. S., Gambino, R. J., McGuire, T. R. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 730–732.
McGrnddy, J. C., McAlister, A. J., Stern, E. A. (1965), *Phys. Rev. 139*, A1844–A1848.
McGuire, T. R., Gambino, R. J. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 261–264.
McGuire, T. R., Gambino, R. J., Bell, A. E., Sprokel, G. J. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 1387–1388.
McGuire, T. R., Gambino, R. J., Plaskett, T. S., Reim, W. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3352–3354.
Methfessel, S., Mattis, D. C. (1968), *Magnetic Semiconductors*, in: *Hdb. der Physik XVIII/1*. Heidelberg-Berlin-New York: Springer.
Misemer, D. K. (1988), *J. Magn. Magn. Mat. 72*, 267–274.
Mitani, T., Koda, T. (1973), *Phys. Lett. A 43*, 137–138.

Mitani, T., Ishibashi, M., Koda, T. (1975), *J. Phys. Soc. Jpn. 38,* 731–738.

Miyamoto, H., Niihara, T., Sukeda, H., Takahashi, M., Nakao, T., Ojima, M., Ohta, N. (1989), *J. Appl. Phys. 66,* 6138–6143.

Morishita, T., Sato, R., Sato, K., Kida, H. (1988), *J. Physique Colloque 49,* C8-1741–C8-1742.

Morisin, B., Narath, A. (1964), *J. Chem. Phys. 40,* 1958–1967.

Müller, I., Buchenau, U. (1975), *Physica B80,* 69–74.

Muret, P. (1974), *Solid State Commun. 14,* 1119–1122.

Nagaev, E. L. (1975), *Sov. Phys. Usp. 18,* 863–892.

Nakamura, K., Tsunashima, S., Iwata, S., Uchiyama, S. (1989), *IEEE Trans. Magn. MAG-25,* 3758–3760.

Nesbitt, E. A., Williams, H. J., Wernick, J. H., Sherwood, R. C. (1962), *J. Appl. Phys. 33,* 1674–1678.

Nies, R., Kessler, F. R. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64,* 105.

Nolting, W. (1979), *phys. stat. sol. (b) 96,* 11–54.

Nolting, W., Oles, A. M. (1981), *Phys. Rev. 23,* 4122–4128.

Norman, M. R., Koelling, D. D., Freeman, A. J. (1985), *Phys. Rev. B 32,* 7748–7752.

Ochiai, Y., Hashimoto, S., Aso, K. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28,* L659–L660.

Ogata, F., Hamajiama, T., Kambara, T., Gondaira, K. I. (1982), *J. Phys. C: Solid State Phys. 15,* 3483–3492.

Ohta, K., Takahashi, A., Deguchi, T., Hyuga, T., Kobayashi, S., Yamaoka, H. (1983), *SPIE 382,* 252.

Ohyama, R., Abe, J., Matsubara, K. (1985), *IEEE Transl. J. Magn. Soc. Jpn. TJMJ-1,* 122–123.

Ohyama, R., Koyanagi, T., Matsubara, K. (1987), *J. Appl. Phys. 61,* 2347–2352.

Okuda, T. Katayama, T., Satoh, K., Oikawa, T., Yamamoto, H., Koshizuka, N. (1990), *Proc. 5th. Symp. Magnetism & Mag. Mat.,* Taipei, April 1989: Huang, H. L., Kuo, P. C. (Eds.). Singapore: World Scientific, p. 61.

Palik, E. D., Teitler, S., Henvis, B. W., Wallis, R. F. (1962), in: *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Exeter,* pp. 288–294.

Patthey, F., Cattarinussi, S., Schneider, W.-D., Baer, Y., Delley, B. (1986), *Europhys. Lett. 2,* 883–889.

Pauthenet, R. (1958), *Ann de Phys. 3,* 424–462.

Pedroli, G., Pollini, I., Spinolo, G. (1975), *J. Phys. C: Solid State Phys. 8,* 2317–2322.

Peeters, W. L., Martens, J. W. D. (1962), *J. Appl. Phys. 53,* 8178–8180.

Pershan, P. S. (1967), *J. Appl. Phys. 38,* 1482–1490.

Pidgeon, C. R. (1980), *Handbook on Semiconductors.* Amsterdam: North-Holland, Vol. 2, p. 223.

Pidgeon, C. R., Feinleib, J., Scouler, W. J., Hanus, J., Dimmock, J. O., Reed, T. B. (1969), *Solid State Commun. 7,* 1323–1326.

Piller, H. (1972), in: *Semiconductors and Semimetals, Vol. 8.* New York-London: Academic Press, p. 103.

Pisarev, R. V., Fèrré, J., Petit, R. H., Krichevtsov, B. B., Syrnikov, P. P. (1974), *J. Phys. C: Solid State Phys. 7,* 4143–4163.

Pisarev, R. V., Schoenes, J., Wachter, P. (1976), *Helv. Phys. Acta 49,* 722.

Pisarev, R. V., Schoenes, J., Wachter, P. (1977), *Solid State Commun. 23,* 657–659.

Plumier, R. (1966), *J. Physique 27,* 213–219.

Popma, T. J. A., Kamminga, M. G. J. (1975), *Solid State Commun. 17,* 1073–1075.

Prinz, G. A., Maisch, W. G., Lubitz, P., Forrester, D. W., Krebs, J. J. (1981), *IEEE Trans. Magn. MAG-17,* 3232–3234.

Pross, E., Tolkedorf, W., Dammann, H. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52,* 682–684.

Ray, S., Tauc, J. (1980), *Solid State Commun. 34,* 769–772.

Reim, W. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 58,* 1–47.

Reim, W. (1990), priv. Commun.

Reim, W., Schoenes, J. (1981), *Solid State Commun. 39,* 1101–1104.

Reim, W., Schoenes, J. (1983), *Helv. Phys. Acta 56,* 916–917.

Reim, W., Schoenes, J. (1990), in: *Handbook on Ferromagnetic Materials.* Amsterdam: North-Holland, Vol. 5, pp. 133–236.

Reim, W., Weller, D. (1988a), *J. Physique Colloque 49,* C8-1959–C8-1960.

Reim, W., Weller, D. (1988b), *Appl. Phys. Lett. 53,* 2453–2454.

Reim, W., Hüsser, O. E., Schoenes, J., Kaldis, E., Wachter, P., Seiler, K. (1984a), *J. Appl. Phys. 55,* 2155–2157.

Reim, W., Schoenes, J., Vogt, O. (1984b), *J. Appl. Phys. 55,* 1853–1855.

Reim, W., Schoenes, J., Vogt, O. (1984c), *Phys. Rev. B 29,* 3252–3258.

Reim, W., Schoenes, J., Wachter, P. (1984d), *IEEE Trans. Magn. MAG-20,* 1045–1047.

Reim, W., Schoenes, J., Hulliger, F. (1985), *Physica 130 B,* 64–65.

Reim, W., Schoenes, J., Hulliger, F., Vogt, O. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57,* 1401–1402.

Rossel, C., Meul, H. W., Decroux, M., Fischer, Ø., Remenyi, G., Briggs, A. (1985), *J. Appl. Phys. 57,* 3099–3103.

Robbins, M., Lehmann, H. W., White, J. G. (1967), *J. Phys. Chem. Solids 28,* 897–902.

Rossat-Mignod, J., Lander, G. H., Burlet, P. (1984), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides.* Amsterdam: North-Holland, Vol. 1, pp. 415–512.

Ruigrok, J. J. M., Greidanus, F. J. A. M., Godlieb, W. F., Spruit, J. H. M. (1988), *J. Appl. Phys. 63,* 3847–3849.

Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., Matsuura, Y. (1984), *J. Appl. Phys. 55,* 2083–2087.

Sairasaki, M., Fukushima, N., Nakajima, N., Asama, K. (1986), *Proc. 12th Europ. Conf. Optical Commun.* Telefonica, Subdirrecion General de Technologia, Barcelona, Vol. 2, p. 3.

Saito, J., Sato, M., Matsumoto, H., Akasaka, H. (1987), *Proc. Intern. Symp. on Optical Memory,*

Kyoto, p. 149.
Sanford, N., Nettel, S. J. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 3542–3545.
Sato, K., Kida, H. (1988), *J. Physique Colloque 49*, C8-1779–C8-1780.
Sato, K., Teranishi, T. (1981), *J. Phys. Soc. Jpn. 50*, 2069–2072.
Sato, K., Teranishi, T. (1982), *J. Phys. Soc. Jpn. 51*, 2955–2961.
Sato, K., Teranishi, T. (1983), *Il Nuovo Cim. 2D (6)*, 1803–1808.
Sato, K., Togami, Y. (1983), *J. Magn. Magn. Mat. 35*, 181–182.
Sato, K., Kida, H., Kamimura, T. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11 Suppl. S1*, 113–116.
Sawatzky, E. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 1706–1707.
Sawatzky, E., Street, G. B. (1971), *IEEE Trans. Magn. MAG-7*, 377–380.
Sawatzky, E., Street, G. B. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 1789–1792.
Schmitt, H.-J., Dammann, H. (1987), *Physik in unserer Zeit 18*, 130–136 (Weinheim: VCH Verlagsges.).
Schnatterly, S. E. (1969), *Phys. Rev. 183*, 664–667.
Schoenes, J. (1971), unpublished.
Schoenes, J. (1975), *Z. Physik B 20*, 345–368.
Schoenes, J. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 1463–1465.
Schoenes, J. (1979), *J. Magn. Magn. Mat. 11*, 102–108, and unpublished.
Schoenes, J. (1980a), *Phys. Reports 63*, 301–336.
Schoenes, J. (1980b), *Phys. Reports 66*, 187–212.
Schoenes, J. (1981), *lecture monograph: "Magnetooptik" ETH-Zürich*, unpublished.
Schoenes, J. (1984), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 1. Amsterdam: North-Holland, pp. 341–413.
Schoenes, J. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 99–105.
Schoenes, J., Kaldis, E. (1987), *Proc. Int. Symp. of Magnetic Materials*, Sendai, Japan, April 8–11, 1987. Singapore: World Scientific, pp. 542–545.
Schoenes, J., Nolting, W. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 1466–1468.
Schoenes, J., Reim, W. (1985), *J. Less Common. Met. 112*, 19–25.
Schoenes, J., Reim, W. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 1371–1376.
Schoenes, J., Reim, W. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1988.
Schoenes, J., Wachter, P. (1974), *Phys. Rev. B 9*, 3097–3105.
Schoenes, J., Wachter, P. (1977a), *Physica 86–88 B*, 125–126.
Schoenes, J., Wachter, P. (1977b), *Phys. Lett 61 A*, 68–70.
Schoenes, J., Kaldis, R., Thöni, W., Wachter, P. (1979), *phys. stat. sol. (a) 51*, 173–181.
Schoenes, J., Küng, M., Hauert, R., Henkie, Z. (1983), *Solid State Commun. 47*, 23–27.
Schoenes, J., Frick, B., Vogt, O. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 6578–6585.
Schoenes, J., Hüsser, O. E., Reim, W., Kaldis, E., Wachter, P. (1985), *J. Magn. Magn. Mat. 47 & 48*, 481–484.
Schoenes, J., Reim, W., Studer, W., Kaldis, E. (1988a), *J. Physique Colloque 49*, C8-333–C8-334.
Schoenes, J., Bacsa, W., Hulliger, F. (1988b), *Solid State Commun. 68*, 287–289.
Schoenes, J., Fumagalli, P., Rüegsegger, H., Kaczorowski, D. (1989), *J. Magn. Magn. Mat. 81*, 112–120.
Schoenes, J., Karpinski, J., Kaldis, E., Keller, J., de la Mora, P. (1990a), *Physica C 166*, 145–150.
Schoenes, J., Brändle, H., Weber, A., Hulliger, F. (1990b), *Physica B 163*, 496–498.
Schoenes, J., Fumagalli, P., Krieger, M., Hulliger, F. (1991), to be published.
Schütz, W. (1936), in: *Handbuch der Experimentalphysik XVI. 1.* Leipzig: Akad. Verlagsges.
Schwarz, K. (1986), *J. Phys. F: Met. Phys. 16*, L211–L215.
Scott, G. B., Lacklison, D. E., Ralph, H. I., Page, J. L. (1975), *Phys. Rev. B 12*, 2562–2571.
Scouler, W. J., Feinleib, J., Dimmock, J. O., Pidgeon, C. R. (1969), *Solid State Commun. 7*, 1685–1690.
Shafer, M. W., McGuire, T. R. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 588–590.
Shafer, M. W., McGuire, T. R., Suits, J. C. (1963), *Phys. Rev. Lett. 11*, 251–252.
Shaheen, S. A., Schilling, J. S., Shelton, R. N. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 656–659.
Sharipov, Sh. M., Mukimov, K. M., Ernazarova, L. A. (1986), *phys. status solidi (b) 134*, K59–K62.
Shen, Y. R., Bloembergen, N. (1964), *Phys. Rev. 133*, A515–A520.
Shibukawa, A. (1977), *Jpn. J. Appl. Phys. 16*, 1601–1604.
Shieh, H.-P. D., Kryder, M. H. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 473–475.
Shiomi, S., Ito, A., Masuda, M. (1987), *J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl. S1*, 221–224.
Shono, K., Abe, M., Gomi, M., Nomura, S. (1981), *Jpn. J. Appl. Phys. 20*, L426–L428.
Shono, K., Gomi, M., Abe, M. (1982a), *Jpn. J. Appl. Phys. 21*, 1451–1454.
Shono, K., Abe, M., Gomi, M., Nomura, S. (1982b), *Jpn. J. Appl. Phys. 21*, 1720–1722.
Shono, K., Kano, H., Koshino, N., Ogawa, S. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3639–3641.
Shouji, M., Nagai, A., Murayama, N., Obi, Y., Fujimori, H. (1986), *IEEE Transl. J. Magn. Soc. Jpn. TJMJ 2*, 381–382.
Šimša, Z., Legall, H., Široky, P. (1980a), *physica status sol. (b) 100*, 665–670.
Šimša, Z., Široky, P., Kolaček, J., Brabers, V. A. M. (1980b), *J. Magn. Magn. Mat. 15–18*, 775–776.
Singh, M., Wang, C. S., Callaway, J. (1975), *Phys. Rev. B 11*, 287–294.
Siratori, K., Iida, S. (1960), *J. Phys. Soc. Japan 15*, 210–211.
Smith, N. V., Lässer, R., Chiang, S. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 793–805.
Spielman, S., Fesler, K., Eom, C. B., Geballe, T. H., Fejer, M. M., Kapitulnik, A. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 123–126.

Stern, E. A. McGroddy, J. C., Harte, W. E. (1964), *Phys. Rev. 135*, A1306–A1314.
Stoffel, A. M. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 1238–1239.
Stoffel, A. M., Schneider, J. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1405–1407.
Stoffel, A. M., Strnat, K. J. (1965), *Proc. Intermag. Conf. Paper 2.5*.
Suits, J. C. (1971), *Rev. Sc. Instr. 42*, 19–22.
Suits, J. C. (1972), *IEEE Trans. Magn. MAG-8*, 95–105.
Suits, J. C., Argyle, B. E., Freiser, M. J. (1966), *J. Appl. Phys. 37*, 1391–1397.
Suryanarayanan, R., Paparoditis, C., Ferré, J., Briat, B. (1970), *Solid State Commun. 8*, 1853–1855.
Suryanarayanan, R., Paparoditis, C., Ferré, J., Briat, B. (1972), *J. Appl. Phys. 43*, 4105–4108.
Suryanarayanan, R., Ferré, J., Briat, B. (1974), *Phys. Rev. B 9*, 554–557.
Suzuki, T., Katayama, T. (1986), *IEEE Trans. Magn. MAG-22*, 1230–1232.
Suzuki, T., Takagi, S., Niitsuma, N., Takegahara, T., Kasuya, T., Yanase, A., Sakakibara, T., Date, M., Markowski, P. J., Henkie, Z. (1982), *Proc. Int. Symp. High Field Magnetism:* Date, M. (Ed.). Amsterdam: North-Holland.
Suzuki, T., Murakami, A., Katayama, T. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2958–2960.
Suzuki, T., Lin, C.-J., Bell, A. E. (1988), *IEEE Trans. Magn. MAG-24*, 2452–2454.
Suzuki, Y., Takayama, S., Kirino, F., Ohta, N. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2275–2277.
Szytuła, A., Siek, S., Leciejewicz, J., Zygmunt, A., Ban, Z. (1988), *J. Phys. Chem. Solids 49*, 1113–1118.
Tabor, W. J., Chen, F. S. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 2760–2765.
Tabor, W. J., Anderson, A. W., van Uitert, L. G. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 3018–3021.
Takanashi, K., Fujimori, H., Shoji, M., Nagai, A. (1987), *Jpn. J. Appl. Phys. 26*, L1317–L1319.
Takanashi, K., Fujimori, H., Watanabe, J., Shoji, M., Nagai, A. (1988), *Jpn. J. Appl. Phys. 27*, L2351–L2353.
Takanashi, K., Watanabe, J., Kido, G., Fujimori, H. (1990), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, L306–L307.
Takegara, K., Yanase, A., Kasuya, T. (1981), *Proc. 4th Int. Conf. Crystal Field and Structure Effects in f-Electron Systems*. Warsaw.
Takeuchi, H., Shinagana, K., Taniguchi, S. (1973), *Jpn. J. Appl. Phys. 12*, 465.
Tanaka, F., Tanaka, S., Imamura, N. (1987), *Jpn. J. Appl. Phys. 26*, 231–235.
Theocaris, P. S., Gdoutos, E. E. (1979), *Matrix Theory of Photoelasticity*. Berlin: Springer.
Togami, Y. (1982), *IEEE Trans. Magn. MAG-18*, 1233–1237.
Trzebiatowski, W., Henkie, Z., Bielow, K. P., Dmitrievskii, A. S., Levitin, R. Z., Popov, Y. F. (1971), *Zh. Eksp. & Teor. Fiz. 61*, 1522.
Tsurkan, V. V., Ratseev, S. A., Tezlevan, V. E., Radautsan, S. I. (1985), *Progr. Crystal Growth & Charact. 10*, 385–389.
Tsubokawa, I. (1960), *J. Phys. Soc. Japan 15*, 1664–1668.
Tsunashima, S., Masui, S., Kobayashi, T., Uchiyama, S. (1983), *J. Appl. Phys. 53*, 8175–8177.
Tucciarone, A. (1977), *Lett. Nuovo Cimento 20*, 275–281.
Unger, W. K., Rāth, R. (1971), *IEEE Trans. Magn. MAG-7*, 885–890.
Unger, W. K., Wolfgang, E., Harms, H., Handek, H. (1972), *J. Appl. Phys. 43*, 2875–2880.
Urner-Wille, M., te Velde, T. S., van Engen, P. G. (1978), *phys. status solidi (a) 50*, K29–K31.
Urner-Wille, M., Hansen, P., Witter, K. (1980), *IEEE Trans. Magn. MAG-16*, 1188–1193.
Valiev, L. M., Kerimov, I. G., Babaev, S. K., Namazov, Z. M. (1972), *Phys. Stat. Sol. (a) 13*, 231–234.
van Engelen, P. P. J., Buschow, K. H. J. (1987), *J. Magn. Magn. Mat. 66*, 291–293.
van Engelen, P. P. J., Buschow, K. H. J. (1990a), *J. Less-Common Met. 159*, L1–L4.
van Engelen, P. P. J., Buschow, K. H. J. (1990b), *J. Magn. Magn. Mat. 84*, 47–51.
van Engelen, P. P. J., de Mooij, D. B., Buschow, K. H. J. (1988), *IEEE Trans. Magn. MAG-24*, 1728–1730.
van Engen, P. G. (1983), *Thesis Technical University Delft*, unpublished, cited by Buschow (1988).
van Engen, P. G., Buschow, K. H. J., Jongebreur, R., Erman, M. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 202–204.
Verwey, E. J. W., Haayman, P. W. (1941), *Physica 8*, 979.
Vieth, M., Weissenberger, V., Reim, W., Winkler, S. (1989), *SPIE 1139*, 130–135.
Višňovský, S., Knappe, B., Prosser, V., Müller, H. R. (1976), *phys. status solidi (a) 38*, K53–K56.
Višňovský, S., Krishnan, R., Prosser, V., Nguyen Phu Thuy, Streda, I. (1979a), *Appl. Phys. 18*, 243–247.
Višňovský, S., Canit, J. C., Briat, B., Krishnan, R. (1979b), *J. Physique 40*, 73–77.
Višňovský, S., Wanklyn, B. M., Prosser, V. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1054–1056.
Vodhanel, R. S., Gimblett, J. L., Curtis, L., Cheung, N. K. (1986), *Proc. 12th Europ. Conf. Optical Commun.*, p. 339.
Voekov, D. V., Zheltukhin, A. A. (1980), *Izv. Akad. Nauk. SSSR 44*, 1480.
Voloshinskaya, N. M., Bolotin, G. A. (1974), *Fiz. Met. & Metalloved. 38*, 975–984.
Voloshinskaya, N. M., Fedorov, G. V. (1973), *Fiz. Met. & Metalloved. 36*, 946–956.
Voloshinskaya, N. M., Sasovskaya, I. I., Noskov, M. M. (1974), *Fiz. Met. & Metalloved. 38*, 1134–1138.
von Philipsborn, H., Treitinger, L. (1980), in: *Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III*. Heidelberg-New York: Springer, Band 12, p. 54.
Wachter, P. (1972), *Crit. Rev. Solid State Sci. 3*, 189–240.
Wakabayashi, H., Notarys, H., Suits, J. C., Suzuki, T. (1989), IBM Research Rep. RJ6851.
Wang, C. S., Callaway, J. (1974), *Phys. Rev. B 9*,

4897–4907.
Wang, Y. J. (1990), *J. Magn. Magn. Mat. 84*, 39–46.
Wang, H.-Y., Schoenes, J., Kaldis, E. (1986), *Helv. Phys. Acta 59*, 102–105.
Watada, A. (1987), *Proc. Int. Symp. on the Physics of Magnetic Materials*. Sendai, Japan. Singapore: World Scientific, pp. 546–549.
Weber, M. J. (1982), *Faraday Rotator Materials*. Lawrence Livermore Laboratory (California, USA).
Weller, D., Reim, W. (1989), *Appl. Phys. A 49*, 599–618.
Weller, D., Reim, W., Ebert, H., Johnson, D. D., Pinski, F. J. (1988), *J. Physique 49, Colloque*, C 8-41 to C 8-42.
Weller, D., Reim, W., Spörl, K., Brändle, H. (1991), *J. Magn. Magn. Mat. 93*, 183–193.
Wemple, S. H., Dillon, J. F., Jr., van Uitert, L. G., Grodkiewicz, W. H. (1973), *Appl. Phys. Lett. 22*, 331–333.
Wettling, W., Andlauer, B., Koidl, P., Schneider, J., Tolksdorf, W. (1973), *phys. stat. sol. (b) 59*, 63–70.
Wijngaard, J. H., Haas, C., de Groot, R. A. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 9318–9320.
Williams, H. J., Sherwood, R. C., Foster, F. G., Kelley, E. M. (1957), *J. Appl. Phys. 28*, 1181–184.
Wittekoek, S., Rinzema, G. (1971), *phys. stat. sol. (b) 44*, 849–860.
Wittekoek, S., Popma, T. J. A., Robertson, J. M., Bongers, P. F. (1973), *AIP Conf. Proc. 10*, 1418–1427.
Wittekoek, S., Popma, T. J. A., Robertson, J. M., Bongers, P. F. (1975), *Phys. Rev. B 12*, 2777–2788.
Wolfe, R., Kurtzig, A. J., LeGraw, R. C. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1218–1224.
Wolniansky, P., Chase, S., Rosenvold, R., Ruane, M., Mansuripur, M. (1986), *J. Appl. Phys. 60*, 346–351.
Yoshino, T., Tanaka, S.-I. (1969), *Optics Commun. 1*, 149–152.
Yoshioka, N., Koshimura, M., Ono, M., Takahashi, M., Miyazaki, T. (1988), *J. Magn. Magn. Mat. 74*, 51–58.
Zanmarchi, G., Bongers, P. F. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 1230–1231.
Zeper, W. B., Greidanus, F. J. A. M., Garcia, P. F., Fincher, C. R. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 4971–4975.
Zhang, X. X., Schoenes, J., Wachter, P. (1981 a), *Solid State Commun. 39*, 189–192.
Zhang, X. X., Schoenes, J., Wachter, P. (1981 b), *J. Magn. Magn. Mat. 24*, 202–205.
Zhang, X. X., Schoenes, J., Reim, W., Wachter, P. (1983), *J. Phys. C: Solid State Phys. 16*, 6055–6072.
Zvara, M., Prosser, V., Schlegel, A., Wachter, P. (1979), *J. Magn. Magn. Mat. 12*, 219–226.

一般阅读资料

Advances in Magneto-Optics (1987), *Proc. of Intern. Symp. on Magneto-Optics, April 1987, Kyoto, Japan*, in: *J. Magn. Soc. Jpn., Vol. 11, Suppl. S 1*.
Buschow, K. H. J. (1988), *"Magneto-Optical Properties of Alloys and Intermetallic Compounds"*, in: *Handbook on Ferromagnetic Materials*, Vol. 4, Ch. 5. Amsterdam: North-Holland.
Proc. Intern. Conf. on Magneto-Optics, Sept. 1976, Zürich, Switzerland (1977), *Physica 89 B + C*.
Proc. Magneto-Optical Recording Intern. Symp., April 1991, Tokyo, Japan (1991), to be published.
Reim, W., Schoenes, J. (1990), *"Magneto-Optical Spectroscopy of f-Electron Systems"*, in: *Handbook on Ferromagnetic Materials*, Vol. 5, Ch. 2. Amsterdam: North-Holland.
Schoenes, J. (1984), *"Optical and Magneto-Optical Properties"*, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 1, Ch. 5. Amsterdam: North-Holland.

3 正常金属的电子输运性质

Paul L. Rossiter
Department of Materials Engineering, Monash University, Melbourne, Australia
Jack Bass
Department of Physics and Astronomy, Michigan State University,
East Lansing, MI, U.S.A. and
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Hochfeld Magnetlabor, Grenoble, France

（储谦谨 译）

目 录

符号与缩语表

a	晶格常量
$\mathbf{A}$	尝试函数中矢量，类似 $\mathbf{E}$
A	横切面积
A,B	原子种类
A, A'	参量
$\mathbf{B}$, B, B_z	磁场(磁感应强度)，$\mathbf{B}$ 的 z 分量
C	单位体积热容量
C_A, C_B	A,B 原子分数
C_e	电子流动对单位体积热容量的贡献
C_g	声子流动对单位体积热容量的贡献
C_i	杂质原子浓度
c_i	在第 i 个坐标半径为 r_i 的壳层内原子数
d	膜、金属薄片或金属线厚度；平均晶粒直径
$D(\varepsilon)$	态密度
e	电子电荷

$\boldsymbol{E}, E_x, E_y$	电场,x 和 y 分量
E_{H}	霍尔场
$\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}}$	纵电场
$\exp(-2M)$	德拜-瓦勒因子
$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$	分布函数
$\boldsymbol{F}$	力
$f_0(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$	费米-狄拉克分布函数
F_{E}	由电场 $\boldsymbol{E}$ 引起的单位体积力
f_k	$\boldsymbol{k}$ 态对分布函数的贡献
F_{flow}	与电子和声子流动有关的单位体积力
$g(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$	分布函数 f_k-f_0 的变化
$\boldsymbol{G}$	倒格矢
g_k	$\boldsymbol{k}$ 态对分布函数变化的贡献
$h, \hbar$	普朗克常量,除以 2π 的
$\boldsymbol{I}_q$	总热流
$\boldsymbol{I}, I_x$	流,x 分量
$\boldsymbol{j}, j_x$	电流密度,x 分量
$\boldsymbol{j}_q$	热流密度
$\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}', k_x, k_y, k_z$	波矢,波矢 $\boldsymbol{k}$ 的空间分量
k_{B}	玻尔兹曼常量
k_{F}	费米波矢的量值
$\mathrm{d}\boldsymbol{k}$	$\boldsymbol{k}$ 空间体积元
l	平均自由程
L	两个测量点(金属线,金属薄片)之间距离,在其上产生电压 V_x
$l_{(\mathrm{loc})}$	局域平均自由程
l_∞	体平均自由程
L-MR	纵向磁阻
m	电子质量
M	原子质量
M	磁长程序参量(自旋-自旋关联参量)
m_s	磁短程序参量(自旋-自旋关联参量)
m^*	(电子的)有效质量
m_1^*, m_2^*	双带模型的有效质量
M_{S}	饱和磁化强度
MR	磁阻
n	单位体积原子数
n_e	电子密度
n_h	空穴密度

N	元胞数
N	位错单位密度
N_e	每个原子电子数
N_h	每个原子空穴数
p	描述以镜面(即非扩散)方式散射的电子分数参量
$P_{kk'}$	从 $\boldsymbol{k}$ 态到 $\boldsymbol{k}'$ 态的跃迁几率
$-P^a/B$	绝热 Nernst-Ettinghausen 系数
$\boldsymbol{q}$	散射波矢
$\boldsymbol{Q}$	声子波矢
$\boldsymbol{q}_P$	与结构因子峰值有关的散射波矢
q_{min}	倒逆过程波矢 $\boldsymbol{q}$ 的极小量值
$\boldsymbol{r}$	距离矢量
r	金属线半径
R	电阻
r_C	回旋半径
r_i	格点 i
R_H	霍尔系数
R_S	自发霍尔系数
R_0	普通霍尔系数
s	布拉格-Williams 长程序参量
S,$\mathbf{S}$	温差电动势率,张量系数
$S(\boldsymbol{q})$	结构因子
$\mathbf{S}$,S,$\mathbf{S}_i$	电子自旋,格点 i 上自旋
S_c	平面外温差电动势率
S_{ab}	平面内温差电动势率
S_d	电子扩散分量
S_g	声子曳引分量
S_p	理想纯金属随温度变化的温差电动势率
S_0	杂质温差电动势率
S_{TOT}	总温差电动势率(Nordheim-Gorter 规则)
$d\boldsymbol{S}$	费米面面积元
t	时间
t	金属薄片厚度
t	经验镜面系数
T	绝对温度
T_c	临界温度
T_M	溶点
T_N	Néel 温度

$T\text{-}MR$	横向磁阻
$\nabla_r T$	$\boldsymbol{r}$ 方向上温度梯度
U	单位体积能量密度
$u_{Q,j}$	与晶格振动模 Q,j 有关的位移
V	每 cm^3 空位数
$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$	$\boldsymbol{k}$ 态电子速度
v_F	费米面上电子速度
v_i	复合结构中 i 相的体积分数
V_{21}	热电压
V_x, V_y	产生在 x,y 方向的电压
$\langle v_x \rangle$	x 方向上平均漂移速度
W	金属薄片厚度
$w(\boldsymbol{r})$	原子势
$w_i(\boldsymbol{q})$	杂质原子形状因子
$\overline{w}(\boldsymbol{q})$	平均晶格形状因子
$\tilde{w}(\boldsymbol{r}')$	平均晶格势
$W(\boldsymbol{r})$	总散射势
$w_A(\boldsymbol{q}), w_B(\boldsymbol{q})$	A,B 原子形状因子
$\bar{x}^2$	方均热位移(Einstein 模型)
y^{α}	α 格点的分数
z	价
α	子晶格
α	声子-电子散射几率与总散射几率的比
α_i	半径为 r_i 的原子壳层平均 α_{ij} 值
α_{ij}	格点 i、j 之间 Warren-Cowley 短程参量
$\boldsymbol{\gamma}$	$=-\boldsymbol{S\sigma}$
γ^e	电子比热
$\boldsymbol{\delta}_i$	格点 $\boldsymbol{r}_i$ 上总原子位移
$\boldsymbol{\varepsilon}$	平均剪应变
ε	电子能量
ε_F	费米能
ε_k	波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的电子能量
Θ_D	德拜温度
Θ_E	Einstein 温度
Θ_R	电阻率特征温度
$\kappa, \boldsymbol{\kappa}$	热导率,张量系数
λ_k	$\boldsymbol{k}$ 态德布罗意波长

μ　　Thomson 效应系数

μ　　化学势

ν　　与晶粒大小有关的参量

$\Pi, \boldsymbol{\Pi}$　　Peltier 效应系数，张量系数

$\rho, \boldsymbol{\rho}$　　电阻率，张量系数

ρ_H　　霍尔电阻率

ρ_{ij}　　电阻率张量 $\boldsymbol{\rho}$ 的元

$\rho_m(T)$　　磁对剩余电阻率的贡献

ρ_P　　理想金属的电阻率

$\rho_P(T)$　　温度相关的声子散射电阻率

ρ_0　　杂质对电阻率的贡献（“剩余电阻率”）

ρ_{TOT}　　总电阻率

ρ_∞　　体电阻率

ρ_{θ_D}　　在德拜温度的电阻率

$\rho_\uparrow, \rho_\downarrow$　　自旋向上或自旋向下电子对电阻率的贡献

$\rho_{\uparrow\downarrow}$　　自旋反转过程对电阻率的贡献

$\rho_{0\uparrow}, \rho_{0\downarrow}$　　对电阻率的剩余磁贡献

$\rho_{p\uparrow}, \rho_{p\downarrow}, \rho_{p\uparrow\downarrow}$　　对电阻率的声子磁散射贡献

$\boldsymbol{\sigma}, \sigma_{ij}$　　电导率张量，(i,j) 元

σ_1, σ_2　　双带模型中电导率

σ_∞　　体电导率

σ_i^A, σ_j^B　　格点占据参量（关于在格点 $\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j$ 上 A 种原子，B 种原子）

$\{\sigma_i^A\}$　　参量 σ_i^A 的完全集

$\langle\sigma_i^A\rangle$　　格点占据平均值

$\langle\sigma_i^A\rangle^\alpha$　　在 α 子晶格上格点占据平均值

$\langle\sigma_i^A\sigma_j^B\rangle$　　在成对格点 i 和 j 上发现 A-B 原子对的几率

τ　　总传导电子弛豫时间

τ_1, τ_2　　双带模型中弛豫时间

τ_k　　取决于 $\boldsymbol{k}$ 的弛豫时间

τ_{pe}　　反比于声子-电子散射过程几率的弛豫时间

τ_{p0}　　反比于除声子-电子以外所有类型散射几率的弛豫时间

ω　　晶格振动频率

ω_c　　回旋频率

$\omega_{Q,j}$　　晶格振动模 Q, j 的频率

Ω　　样品体积

Ω_0　　元胞体积

b.c.c.　　体心立方

BZ	Brillouin 区
emf	电动势
f. c. c.	面心立方
FS	费米面
GP	Guinier-Preston
MR	磁阻
NE	Nernst-Ettingshausen 效应

• p. 263 •

3.1 引　言

高电导和热导是金属特征之二。这一章我们考查:在外加电场 $\boldsymbol{E}$ 和/或温度梯度$\nabla_r T=\Delta T/\Delta \boldsymbol{x}$ 的影响下,金属中电子怎样传输电和热。这里 ΔT 是施加在一小段距离 Δx 上的温度差,黑体表示矢量。

在零磁场中,这一章主要感兴趣的量是电导率 ρ 和温差电动势率 S。当外加磁场 $\boldsymbol{B}$ 时,我们集中考虑磁阻($MR=[\rho(\boldsymbol{B})-\rho(\boldsymbol{B}=0)]/\rho(\boldsymbol{B}=0)$),和霍尔系数 R_H。第三个(通常)独立的输运系数是热导率 κ,在低温和高温的情况下,仅简单地利用 Wiedemann-Franz 定律,将其与 ρ 联系起来讨论。对 κ 更详细的内容感兴趣的读者参考 Ziman(1965,1972)。

在这个引言中,我们简单地描述怎样测量这四个量的每一个,然后讨论联系电流密度 $\boldsymbol{j}$、热流密度 $\boldsymbol{j}_q$ 与 $\boldsymbol{E}$ 和$\nabla_r T$ 的广义线性输运方程。在下几节中,我们略述金属中电子输运的微观理论和考查种种实验数据。

3.1.1 电阻 R 和电阻率 ρ

测量金属样品电阻 R,通常是引入已知电流 I_x 通过此金属样品,样品可以是具有横切面积 $A=\pi r^2$ 的金属线[图 3-1(a)],也可以是横切面积 $A=Wt$ 的金属薄片[图 3-1(b)],这里 r 是线半径,W 和 t 是金属薄片的宽度和厚度。由 Ohm 定律:

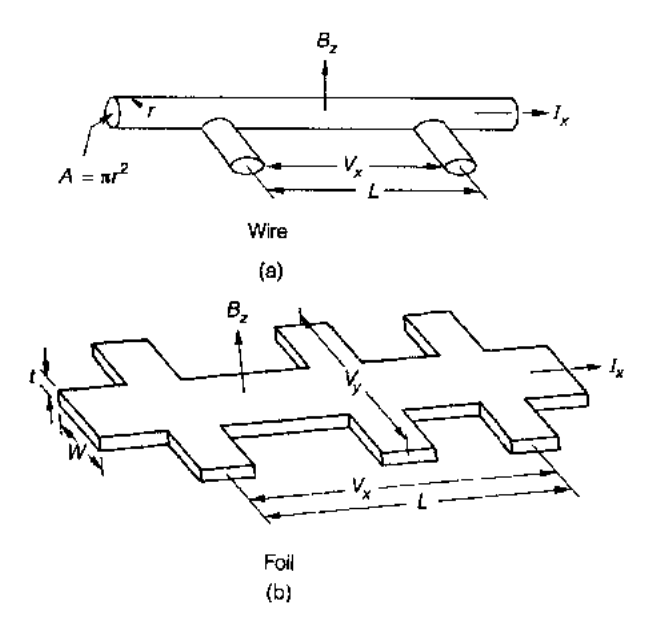


图 3-1　测量金属线(a)和金属薄片(b)电阻的样品构型。(b)的布置也可以用来确定霍尔电压 V_y

$$R=V_x/I_x \tag{3-1}$$

这里 V_x 是产生于长度 l 上的电动势(或者电压)。R 是广延量,当 l 加倍或者 A 减半时,它加倍。金属的本征性质是 ρ,与 R 的关系是

$$\rho=R(A/l) \tag{3-2}$$

这里只要 R 由均匀材料组成，再者 $j_x=I_x/A$ 是均匀地通过样品切面。电阻率 ρ 将在 3.5 节讨论。

• p. 264 •

3.1.2 温差电动势率 S·

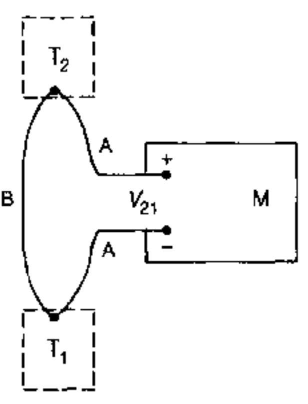


图 3-2 通常用来测量热电(Seebeck)压 V_{21} 的装置图。M 是测量电位的仪表

实验上有三个热电现象，相应三个系数：Seebeck 效应(温差电动势率系数 S)；Thomson 效应(系数 μ)和 Peltier 效应(系数 Π)。只有 Thomson 效应可以在单个金属上测量。它包括有温度梯度时，在电流流过导体，过程中，可逆产生热(即当反转电流或者温度梯度的方向，但不同时进行时，热生成变成热吸收)。在 Peltier 效应中，当电流流过两种不同金属间的结时，在这个结上可逆地产生热。在 Seebeck 效应中，当在回路上没有电流的条件下，于热电偶(图 3-2)的两端施加温度差时，就产生了热电压。这三个系数由 Kelvin 关系联系起来：

$$S_1=\int_0^T(\mu_1/T)\mathrm{d}T \tag{3-3a}$$

$$\mu_1=T(\partial S_1/\partial T) \tag{3-3b}$$

$$\Pi_{12}=T(S_2-S_1) \tag{3-3c}$$

所以完全了解任何一个就能完全了解全部三个。通常最易测量 S。

当温度差 $\Delta T=T_H-T_L$ 加在热电偶上，所产生的热电压是：

$$\begin{aligned}V_{21}&=\int_{T_L}^{T_H}[S_2(T)-S_1(T)]\mathrm{d}T\\&=\int_{T_L}^{T_H}S_2(T)\mathrm{d}T-\int_{T_L}^{T_H}S_1(T)]\mathrm{d}T\end{aligned} \tag{3-4}$$

这里 S_1 和 S_2 分别是金属 1 和 2 的温差电动势率。如果两金属都是完全均匀的，积分只依赖于材料和两端点的温度 T_H 和 T_1，而与沿着热偶两臂的每个臂上温度怎样变化的具体细节无关。如果 ΔT 是小量，那么：

$$S_2-S_1=V_{21}/\Delta T \tag{3-5}$$

方程(3-5)表明：只要参照材料的温差电动势率 S_2 已知，未知性质样品的 S_1 就能确定。在非常低的温度下，可以选用超导体作为参照材料，超导体在超导态时其温差电动势率是零。新的高温超导体能够使用到 90K 以上(Uher，1987)。铅已被定标来作为一个参照标准直到 350K(Roberts，1977)。在 350K 以上没有通用标准，但已经使用金、铜和铂(Blatt 等，1976)。

• p. 265 •

温差电动势率 S 由两个非常不同的部分组成：S_d 是电子扩散分量，它是在温度梯度的作用下，由从金属一端到另一端的电子微分流动所形成，此时取金属中声子处于热平衡状态；S_g 是声子曳引分量，它产生于由非平衡声子流动所“曳引随行”的电子，这个声子流

是由于温度梯度所引起，它从金属的热端到冷端。在纯金属中，从几 K 到 100K 以上，经常由 S_g 决定 S。不同于 S，除了高纯度碱金属在 1K 附近 ρ 的温度相关部分，声子曳引对 ρ 或 κ 仅产生微不足道的贡献。S_d 和 S_g 将在 3.8 节讨论。

3.1.3 磁阻 *MR* 和霍尔系数 R_H

传统上 MR 和 R_H 是从图 3-1(b)形状的金属薄片样品上测量得到。电流 I_x 从左到右通过样品，磁场 B_z 垂直于样品，测量电压 V_x 和 V_y。然后反转 $\boldsymbol{B}$ 的方向再测量两个电压。MR 定义成 $\boldsymbol{B}$ 的偶函数，是由两个场方向上 V_x 值的平均所确定。R_H 定义成 $\boldsymbol{B}$ 的奇函数，是由 V_y 两个值的差所确定。这个反转过程是使 MR 和 R_H 系统误差极小化必需步骤的一步。如果不充分注意保证：$\boldsymbol{B}$ 的空间均匀性、可靠地调准样品于场中、均匀的电流流过样品等等，就可能得到错误的结果。

因为 $V_x=E_xl$ 和 $I_x=j_xWt$，在确定 MR 时，我们有式 $\rho(B)=V_xWt/I_xl$，使得两项中每一项都去平均。因为 $V_y=E_yW$，$\boldsymbol{R}_H$ 的每一项必须具有形式 $\boldsymbol{R}_H=V_yt/BI_x$。因为在许多情况下，$V_y$ 是正比于 $\boldsymbol{B}$，所以 R_H 被定义成除以 $\boldsymbol{B}$。

MR 和 R_H 分别在 3.6 节和 3.7 节讨论。

3.1.4 广义输运方程和系数

形式上金属输运方程为四个矢量：$\boldsymbol{E}$，$\nabla_r T$，电流密度 j 和热流密度 $j_q=\boldsymbol{I}_q/A$ 提供了线性关系，这里 $\boldsymbol{I}_q$ 是总热流。这些方程可以写成两种不同的形式。

第一种形式定义通常是直接测量的量。矢量 E，j_q 与矢量 j，$\nabla_r T$ 通过张量系数(也选用黑体符号)联系起来：

$$\boldsymbol{E} = \rho(\boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{j} + \mathbf{S}(\boldsymbol{B}) \cdot \nabla_r T \tag{3-6a}$$

$$\boldsymbol{j}_q = \Pi(\boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{j} - \boldsymbol{\kappa}(\boldsymbol{B}) \cdot \nabla_r T \tag{3-6b}$$

这里已经表明：系数通常是 $\boldsymbol{B}$ 的函数。在让 $j=0$ 的同时，外加 j_q，测量$\nabla_r T$，就确定热导率 $\boldsymbol{\kappa}$。同样，让$\nabla_r T=0$，外加 j，测量 E，就确定 ρ(即 R)；让 $j=0$，施加$\nabla_r T$，测量 $\boldsymbol{E}$，就确定 $\boldsymbol{S}$。由于Onsager关系，$\Pi(\boldsymbol{B})=T\mathbf{S}(-\boldsymbol{B})$，在方程组(3-6)中，只有三个独立张量：$\boldsymbol{\rho}$，$\boldsymbol{\kappa}$和$\mathbf{S}$。

第二对方程定义被计算量。$\boldsymbol{E}$ 和$\nabla_r T$ 被看成“力”，j 和 j_q 被看成所驱动的“流”。这些方程具有可与 3.2 节所讨论的玻尔兹曼输运方程直接相比较的优点：

$$\boldsymbol{j} = \sigma(\boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{E} + \gamma(\boldsymbol{B}) \cdot \nabla_r T \tag{3-7a}$$

$$\boldsymbol{j}_q = \gamma(-\boldsymbol{B})T \cdot \boldsymbol{E} - \kappa'(\boldsymbol{B}) \cdot \nabla_r T \tag{3-7b}$$

在立方金属中无磁场时，方程组(3-6)和(3-7)都简化成标量形式。标量形式的方程组(3-6)和(3-7)之间的比较表明：$\kappa'=\kappa'-S^2/\sigma$ 和 $\gamma=-S\sigma$。在金属中，与 κ 相比，S^2/σ 几乎总是小到可以忽略。当系数仅仅是标量时，方程组(3-6)与(3-7)的差异是无关紧要的，这是因为比如说从 ρ 变换到 σ，仅仅含有标量转换。可是当必须保留全部张量时，从一种形式到另一种形式的变换含有矩阵转换，通常是非常复杂的。张量 $\boldsymbol{\rho}$ 的元用 ρ_{ij}表示，这里 i，$j=x,y,z$，由上述 MR 和 R_H 的定义有

• p. 266 •

$$MR = [\{\rho_{xx}(\boldsymbol{B}) + \rho_{xx}(-\boldsymbol{B})\}/2 - \rho(\boldsymbol{B}=0)]/\rho(\boldsymbol{B}=0) \tag{3-8a}$$

$$R_H = [\rho_{yx}(\boldsymbol{B}) - \rho_{xy}(-\boldsymbol{B})]/2B \tag{3-8b}$$

3.2 玻尔兹曼输运方程

3.2.1 背景

如果在导体上外加电场，非满带上所有电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间中匀速位移。缺陷的散射倾向于恢复电子到其平衡分布。这样由所加场对电子的加速和晶格对其散射之间的动力学平衡，决定了实际的分布性质。可以用分布函数 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$ 去描述电子在六维$(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$相空间的状态位置。由定义$(4\pi^3)^{-1}f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{k}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 表示在时刻 t、处在实空间元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 和波矢空间 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 中的电子数，所以如果所有态填满时 $f=1$，所有态是空的时 $f=0$。如果电子气在某些温度时是在平衡态，那么 f 仅仅是费米-狄拉克分布函数，由 f_0 表示。

当存在外加电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$，但没有散射时，任意特定的态将按照半经典方程运动通过相空间，但它的占有率将不变(即如果开始时它被填了，它将保持下去)。可是如果发生散射，电子能非连续地改变其动量，从一些初态 $\boldsymbol{k}$ 到终态 $\boldsymbol{k}'$，f 的时间导数是

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{scatt}} \tag{3-9}$$

这里最后一项是由散射过程引起的 f 的变化。

用偏导数展开左边得出：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{scatt}} \tag{3-10}$$

因为

$$\hbar\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t} = \boldsymbol{F} \tag{3-11}$$

这里 $\boldsymbol{F}$ 是任何作用力，方程(3-10)可以写成：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{e}{\hbar}[\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}]\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{scatt}} \tag{3-12}$$

• p. 267 •

这里$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$是 $\boldsymbol{k}$ 态电子速度，e 是电子电荷，这是著名的玻尔兹曼方程的一种形式。对于一些特殊系统，这个方程的解将给出有外场或者有温度梯度时的分布函数。这个函数足以确定电导率、热导率和所有热电效应，包括它们与磁场的关系。可是找到这样的解并不是平常的事。困难在于散射项的复杂性，例如它包含从所有态到一些特殊态 $\boldsymbol{k}'$的跃迁率，而且反过来这些将依赖于这些态的占据数。于是这项一般包含对全部 $\boldsymbol{k}'$值求积，同时分布函数本身出现在被积函数中，导致了计算困难。

3.2.2 线性玻尔兹曼方程

在稳态条件下，f 偏离电子平衡分布通常仅仅是小量。用这个偏差 $g(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$明显地表达 f 为

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t) = f_0(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) + g(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t) \tag{3-13}$$

可以在方程(3-12)左边用 f_0 代替 f，然后只保留最低次幂 $f-f_0$，这项在散射项中不消

失。这个过程导出线性化形式的玻尔兹曼方程：

$$v(k)\frac{\partial f_0}{\partial t}\nabla_r T + e\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k}v(k)\cdot E = \frac{\partial f_k}{\partial t}\bigg|_{scatt} - v(k)\cdot\frac{\partial g_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar}(v(k)\times B)\cdot\frac{\partial g_k}{\partial k} \tag{3-14}$$

这里 ε_k 是波矢为 k 的电子能量(例如见:Ziman,1972;p. 213),f 和 g 加上下标 k,表示他们明显依赖于 k。

这种线性形式是与观察到的电子流和热流对电场、磁场和热梯度的线性响应相一致的。方程(3-14)是电导率和热导率许多推导的起点。可是它的解仍然需要计算散射项。如果定义 $P_{kk'}$ 作为从某一 k 态(假设被填充)到另一 k' 态(假设是空的)的跃迁几率,散射项可以写成:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t}\bigg|_{scatt} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int(g_{k'} - g_k)P_{kk'}\mathrm{d}k' \tag{3-15}$$

这里 Ω 是样品体积。

然后方程(3-15)的计算需要确定跃迁几率,经常借助于一阶微扰论。

3.2.3 弛豫时间近似

不直接计算跃迁几率 $P_{kk'}$,可以唯象地假设如果关掉场,分布将随时间指数衰减。在这种情况下,方程(3-15)简单地变成:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t}\bigg|_{scatt} = -\frac{f_k - f_0}{\tau_k} = -\frac{g_k}{\tau_k} \tag{3-16}$$

τ_k 称之为弛豫时间,可以随着 k 的量值但不随其方向变化。如果散射是完全弹性的(即 $|k| = |k'|$),而且费米面是球面,这个近似是严格的(Ashcroft 和 Mermin,1976)。在许多情况下,球费米面上各向同性散射的假设是不恰当的,需要找到更一般的解。然而,由于近似导致了相当的简化,这里用来说明由线性玻尔兹曼方程(3-14)去计算输运系数。

电导率:当存在均匀电场,但没有磁场或者热梯度时,方程(3-14)简化成:

$$e\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k}v(k)\cdot E = \frac{-g_k}{\tau_k} \tag{3-17}$$

流密度 $j(r,t)$ 是通过对全部电子的贡献 $ev(k)$ 求和所获得:

$$j(r,t) = \frac{e}{4\pi^3}\int v(k)f(k,r,t)\mathrm{d}k = \frac{e}{4\pi^3}\int v(k)g_k\mathrm{d}k \tag{3-18}$$

• p. 268 •

[来自方程(3-13)]。用方程(3-17)代替 g_k,最后得到:

$$j(r,t) = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\int\tau_k v(k)[v(k)\cdot E]\frac{\mathrm{d}S}{|v(k)|} \tag{3-19}$$

这里 k 空间中对体元 dk 的积分已被转换到费米面上对面元 dS 的积分。

比较方程(3-19)与方程(3-7a)($\nabla_r T=0$),导出电导率张量的分量表达式:

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2\tau_k}{4\pi^3\hbar}\int\frac{v_i(k)v_j(k)\mathrm{d}S}{|v(k)|} \tag{3-20}$$

这个张量是对称的,能够简化成对角形式,给出平行于晶体主轴的三个主电导系数。在立方晶体中,张量变成标量,并且对于自由电子,方程(3-20)变成简单的 Drude 表达式:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \tag{3-21}$$

这里 n_e 是电子密度，m 是电子质量。

热电效应：如果温度梯度是非零的，方程(3-14)和(3-16)给出：

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla_r T + e \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k} \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{E} = \frac{-g_k}{\tau_k} \tag{3-22}$$

该式可以代入方程(3-18)，从而得到电流，现在电流是方程(3-19)加上一个附加项：

$$\frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau_k \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \left(\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla_r T \right) \mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{3-23}$$

即温度梯度$\nabla_r T$ 通过热电效应，单独地产生电流。与方程(3-7a)($\boldsymbol{E}=0$)比较，可以确定 γ。

电子热导率：温度梯度的另一个作用是引起热流。那么相应于电流密度 j[方程(3-18)]的热流密度 j_q 是：

$$j_q = \frac{1}{4\pi^3} \int (\varepsilon_k - \mu) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) g_k \mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{3-24}$$

这是因为热流正好是电子通量乘以电子动能 ε_k 与电子系统化学势 μ 之间的差。

类似于前面的推导，得到电子热导率(例如见 Ziman，1972)。在立方材料中，

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e \tau}{m} k_B^2 T \tag{3-25}$$

这里 k_B 是玻尔兹曼常量。

与方程(3-21)的比较，可以得出 Wiedemann-Franz 比的定义：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \tag{3-26}$$

因为它是从弛豫时间近似推出的，方程(3-26)仅在非常低或非常高的温度下有效(例如见 Ziman，1972)。

霍尔效应：当电、磁场同时存在时，方程(3-14)成为：

$$e \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k} \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{E} = \frac{-g_k}{\tau_k} - \frac{e}{\hbar} (\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}) \cdot \frac{\partial g_k}{\partial \boldsymbol{k}} \tag{3-27}$$

• p. 269 •

这个方程不能直接解出g_k。可是利用同方程(3-17)相同形式的尝试函数：

$$g_k = -e\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k} \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{A} \tag{3-28}$$

方程(3-27)成为：

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{E} = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{A} + \frac{e\tau}{m} (\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{A} \tag{3-29}$$

这个方程有解：

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{A} - \frac{e\tau}{m} (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{A}) \tag{3-30}$$

类似于方程(3-7a)：

$$\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{A} \tag{3-31}$$

方程(3-30)成为：

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{\sigma} \boldsymbol{j} + \frac{e\tau}{m\sigma} \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{j} \tag{3-32}$$

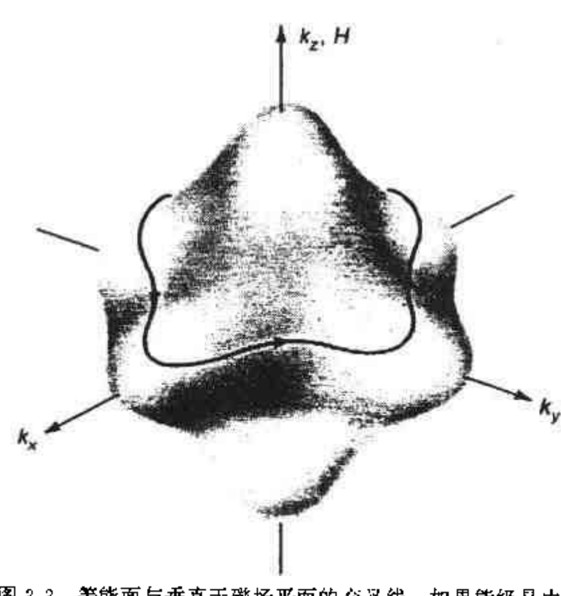


图 3-3 等能面与垂直于磁场平面的交叉线。如果能级是由能量低于面外的面所包围，那么箭头表示沿着轨道运动的方向(摘自 Ashcroft 和 Mermin,1976)

这个方程表明场有两个分量：平行于 j 的正常纵向场，和如果 $\boldsymbol{B}$ 是垂直于 j 时，一个称之为霍尔场的横向场，这个场可以写成：

$$E_{\mathrm{H}} = \frac{1}{n_e e}|\boldsymbol{B}||j| = R_{\mathrm{H}}|\boldsymbol{B}||j| \tag{3-33}$$

在弛豫时间近似下，它与载流子有相同的符号：

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{1}{n_e e} \tag{3-34}$$

3.7 节将给出 R_{H} 更一般的分析。

磁阻：因为纵向电场(即平行于 j 的 $\boldsymbol{E}$ 分量)是由 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}}=\frac{1}{\sigma}j$[见方程(3-32)]简单地给出，所以弛豫时间近似不能预言电导率对磁场的任何依赖关系。可是如果有多于一个带的载流子，或者如果散射不是各向同性的，就出现依赖于 $\boldsymbol{B}$ 的纵向电场分量。这正是 3.1 节引进的磁阻，将在 3.6 节进一步讨论。

Lorentz 力 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}$ 引起传导电子绕着如图 3-3 所示的费米面作轨道运动，这个事实使磁场中传导电子的具体性质进一步复杂化，无论它们横过完整轨道，是取决于散射率(τ_k)的相对量值，还是完成一个轨道的时间(回旋频率 ω_c 的倒数)。在 3.4 节，我们仍回到这方面的问题。

3.3 散射机制

• p. 270 •

理想、无限的晶格对电流的通过不产生干扰。只有偏离理想周期性的晶格势引起电子从初态散射到终态，这导致减小电导率。这些偏离可以分成：那些与热感应原子位移没有任何内在关系的偏离(“静态”原子无序或磁无序)，和那些直接产生于原子热运动的偏离(热感应无序)。

3.3.1 静态原子无序

静态无序的一种形式起因于像围绕点发生的原子位移和扩展的缺陷，或者起因于填隙，或者起因于含有不同半径原子的合金中原子尺寸效应。这种扰动是由所产生的总原子位移为特征的。

在合金中，由于晶格点阵上不规则的原子排列次序，晶格势的周期性有了另一种扰动。(具有理想长程原子次序的结构仍然是没有电阻率。)

原子次序的状态是由晶格格点上原子的分布来确定的，而且可以由一些适当的格点占据参数集合来描述，像

$$\sigma_i^{\mathrm{A}} = \begin{cases} 1 & \text{如果格点 } \boldsymbol{r}_i \text{ 上是 A 原子} \\ 0 & \text{如果不是} \end{cases}$$

这些与格点一一对应的参数完全集$\{\sigma_i^{\mathrm{A}}\}$将给出系统的确切构形。可是确定这样一个集合是不可能的，甚至是没有用的，必须要用一些恰当的平均。对单个格点的平均写成$\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\rangle$，是在任何格点上发现 A 原子的几率，简单地由 A 原子的原子分数 C_{A} 给出。尽管当长程有序的晶格被分解（有点人为的）成子晶格时，C_{A} 能够给出次序状态的一些描述，但这个参数本身不含有原子分布的信息。

Bragg-Williams 长程序参数 s 被定义成：

$$s = \frac{\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\rangle^{\alpha} - C_{\mathrm{A}}}{1 - y^{\alpha}} \tag{3-35}$$

这里$\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\rangle^{\alpha}$是 α 子晶格上格点占据平均值，y^{α} 是 α 格点的分数。对于完全无规的合金，$\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\rangle^{\alpha}=C_{\mathrm{A}}, s=0$。对于完全长程有序（只可能在化学计量成分上），$\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\rangle^{\alpha}=1, y^{\alpha}=C_{\mathrm{A}}, s=1$。可是传导电子散射率是由：仅在传导电子平均自由程 $l=v_{\mathrm{F}}\tau$ 量级的距离上，对周期性的偏离所确定，这里 v_{F} 是费米面上电子速度。这样如果在远大于 l 的尺度上产生反相畴区，尽管它们可以减小 s 到接近于零，但不产生大的电阻率。因此必需考虑在比较局部尺度上的原子分布。

在成对格点上，格点占据参数的适当平均$\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\sigma_j^{\mathrm{B}}\rangle$定义了找到 A-B 对的几率。这种成对关联确定了不完全有序晶格的衍射效应，进而确定了电输运性质（尽管也许必需很大的原子团去确定平衡原子分布本身）。

成对平均用来定义有用的 Warren-Cowley 短程序参数：

$$\alpha_{ij} = 1 - \frac{\langle\sigma_i^{\mathrm{A}}\sigma_j^{\mathrm{B}}\rangle}{C_{\mathrm{A}}C_{\mathrm{B}}} \tag{3-36}$$

· p. 271 ·

如果同样的近邻是优先的（成团）$\alpha_{ij}>0$，而如果不同的近邻是优先的（短程有序）$\alpha_{ij}<0$。从 σ_i^{A} 的定义和方程(3-36)，如果原子是无规分布的，$\alpha_{ij}=0$。大距离分开的格点 i 和 j 的 α_{ij}的非零值定义了长程有序(Cowley，1975)。

描述局部原子排列的可能方法，像成分波(Cahn，1961，1962，1968)和倒易空间中的程序波(Kachaturyan，1979)，也可以用来直接计算电阻率(Rossiter，1987)。

如果分解（例如淀积、旋节分解、反相畴）的尺度超过 l，就必须把每一个区域和边界看作分开的单元，并且提出由这些单元阵列组成的模型去充分表达微结构。在 3.5 节我们将回到这个讨论。

像上面表明的那样，晶格势的周期性在内部界面（即晶粒或者中间相的边界）被破坏。只要涉及到电子散射，如果微结构的尺度大于 l，就可以被看成不同的"相"。类似地，外部表面对势构成了严重的破坏，因而也导致了对传导电子的散射。这在薄纤维板或细金属线中特别重要，此时在一维或多维上，可与 l 相比或者小于 l。

散射过程对结构或者微结构尺度的敏感性呈现了重要的复杂性。原则上，玻尔兹曼方程应该在每个特征区域内求解，去获得"局部"的平均自由程 $l_{(\mathrm{loc})}$。可是玻尔兹曼方程的散射项依赖于散射矩阵，这个矩阵反过来依赖于近似为 $l_{(\mathrm{loc})}$的区域的大小，在 $l_{(\mathrm{loc})}$之上势被平均。这样完全求解此问题，严格地说是需要此方程的自恰解。

3.3.2 热感应无序

在任何实际的温度下，晶格的热激发将引起动态原子位移。只要涉及传导电子，绝热近似成立，可以认为晶格是固定的，或者"凝固"在这个变了形的构形中。这样电子散射由位移大小所确定。当温度正好在德拜温度 Θ_D 之上时，每个原子的振动可以看成是独立的。然后 Einstein 模型导出均方热位移：

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar^2 T}{M k_B \Theta_E^2} \tag{3-37}$$

这里 Θ_E 是 Einstein 特征温度(与振动的固有频率 ω 的关系是 $\hbar\omega = k_B\Theta_E$)，$M$ 是原子质量。可是在比较低的温度下，激发成为集体的，于是格波(或者声子)描述是比较合适的(德拜模型)。在这种情况下，由波矢 Q 描述的一些特殊模的均方位移是

$$|\overline{u_{Q,j}}|^2 = \frac{2}{M\omega_{Q,j}^2}\left[\frac{\hbar\omega_{Q,j}}{\exp(\hbar\omega_{Q,j}/k_B T) - 1}\right] \tag{3-38}$$

这里 $\omega_{Q,j}$是模的频率(通过色散关系与 $\boldsymbol{Q}$ 相联系)。然后通过求和所有的模找到总原子位移。可是在$\leqslant l$ 的尺度上，又仅需要考虑"热"无序。这意味着仅波长 $2\pi/|\boldsymbol{Q}|\leqslant l$ 的声子决定电输运性质。

• p. 272 •

极端情况的空间原子无序发生在非晶或玻璃合金中。当没有长程结构有序存在，确定的原子尺寸和最小距离的靠近造成了一定的局部关联。

在这一卷的第九章将比较详细地考虑非晶合金的结构。

3.3.3 磁无序

传导电子也被磁矩散射，所以在一列这些矩中，任何偏离理想周期性也对电阻率有贡献。磁结构可以用自旋-自旋关联参量来描述，直接类似于上文描述的原子序参量，或者选择使用自旋波。例如人们可以定义一个磁长程序参量：

$$M = \frac{\langle \boldsymbol{S}_0 \rangle \cdot \langle \boldsymbol{S}_i \rangle}{S(S+1)} \tag{3-39}$$

这里 S_0 现在是用来标示格点 0 上自旋，$S = |\boldsymbol{S}|$。相应的短程序参量是

$$m_i = \frac{\langle \boldsymbol{S}_0 \boldsymbol{S}_i \rangle - \langle \boldsymbol{S}_0 \rangle \cdot \langle \boldsymbol{S}_i \rangle}{S(S+1)} \tag{3-40}$$

可是不同于原子分布，有限的原子扩散不可以达到热力学平衡，而自旋系统是在热平衡中；这样分成静态和动态激发不是特别的有用。

最后，竞争的磁相互作用(例如铁磁和反铁磁相互作用的混合)可以引起复杂的磁结构，通常称为自旋玻璃或者结团玻璃。

3.4 磁场中电子

3.4.1 回旋轨道和 $\omega_c\tau$

金属费米面(FS)的细结构在两个不同的方面深深地影响磁场中金属的输运性质。首

先，不同的FS产生不同相关量的倒逆和正常散射（即分别带有和不带有倒格矢的散射）。电子-声子正常和倒逆散射的例子如图3-4所示。这样的散射差异在低场和中间场时，一般是非常重要的，此时它们能深深地影响不仅R_H和MR的模而且R_H的符号。第二，不同的FS具有非常不同的拓扑结构。在高场时这些拓扑结构是非常重要的，此时它们对R_H和MR都引起了不同的场依赖关系。

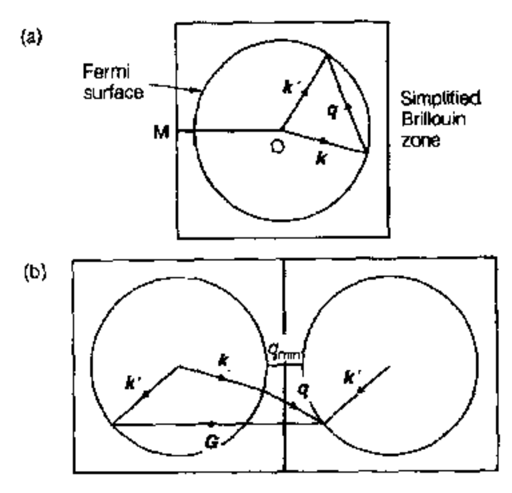


图3-4　正常(a)和倒逆(b)电子-声子散射。k和k'是电子波矢，q是声子波矢，G是倒格矢。对于正常电子-声子散射过程$k+q=k'$，对于倒逆过程$k+q-G=k'$

• p. 273 •

当存在B时，表示电子输运特征的基本量是无量纲参量$l/r_c=\omega_c\tau$，它确定了在两次散射之间电子横过给定回旋轨道的平均次数。这里l是电子平均自由程，τ是平均散射时间，r_c是回旋半径，ω_c是回旋频率，由下式给出(Abrikosov，1972；Ashcroft和Mermin，1976)：

$$\omega_c = (h/2\pi)(\partial A/\partial \varepsilon) \tag{3-41}$$

这里h是普朗克常量，$\partial A/\partial \varepsilon$是$k$空间中回旋轨道横截面积的能量微商。

(1)低磁场：$\omega_c\tau \ll 1$。在这个极限，电子在散射之前只横过回旋轨道的一小部分。它们的行为主要取决于散射过程和散射前后它们波矢的局部范围内FS的特性。

(2)中间磁场：$\omega_c\tau \approx 1$。这里在两次散射之间，电子大约横过一个整轨道。散射过程和表面拓扑结构都是重要的，使得这个区域通常是最困难去分析数据的B的区域。

(3)高磁场：$\omega_c\tau \gg 1$。在这个极限，在两次散射之间电子横过回旋轨道很多次。MR和R_H的场依赖关系(即MR是否正比于B^0，B^1，或者B^2，和R_H是否正比于B^0或者B^{-2})都是由k空间中，垂直于B的平面上FS的拓扑结构唯一确定，散射的细节仅影响输运性质的量值。

在低温和高磁场下，由于电子能级的Landau量子化，量子振动出现在输运性质中。这些发生在第四个极限：

(4)Landau能级量子化极限：$\omega_c\tau > k_B T$，这里k_B是玻尔兹曼常量，T是绝对温度。

3.4.2　费米面(FS)拓扑结构

我们简短地描述出现在金属中各种最重要的FS拓扑结构和可能产生的各类回旋轨道。这一卷的第二章含有更多关于金属FS和Brillouin区(BZ)的信息。

3.4.2.1　单自由电子费米面

单自由电子金属的FS是可能最简单的FS，即理想球。体心立方(b.c.c.)晶体结构的碱金属具有差不多球形的FS，只有小的凹凸。图3-4给出了具有简立方结构的自由电子金属的重复晶带示意图的二维图解图。在磁场B中，只有在这样的FS上的轨道是圆的。这些轨道是封闭的，当不存在散射时，k严格地通过相同轨道一遍又一遍。

3.4.2.2 铜费米面

· p. 274 ·

下一个最简单 FS 是单电子 f.c.c. 贵金属、铜、银和金的 FS。图 3-5(a)表示面心立方铜的 FS 和第一 BZ 边界，图 3-5(b)表示在重复晶带示意图上相同的 FS。不同于 b.c.c.

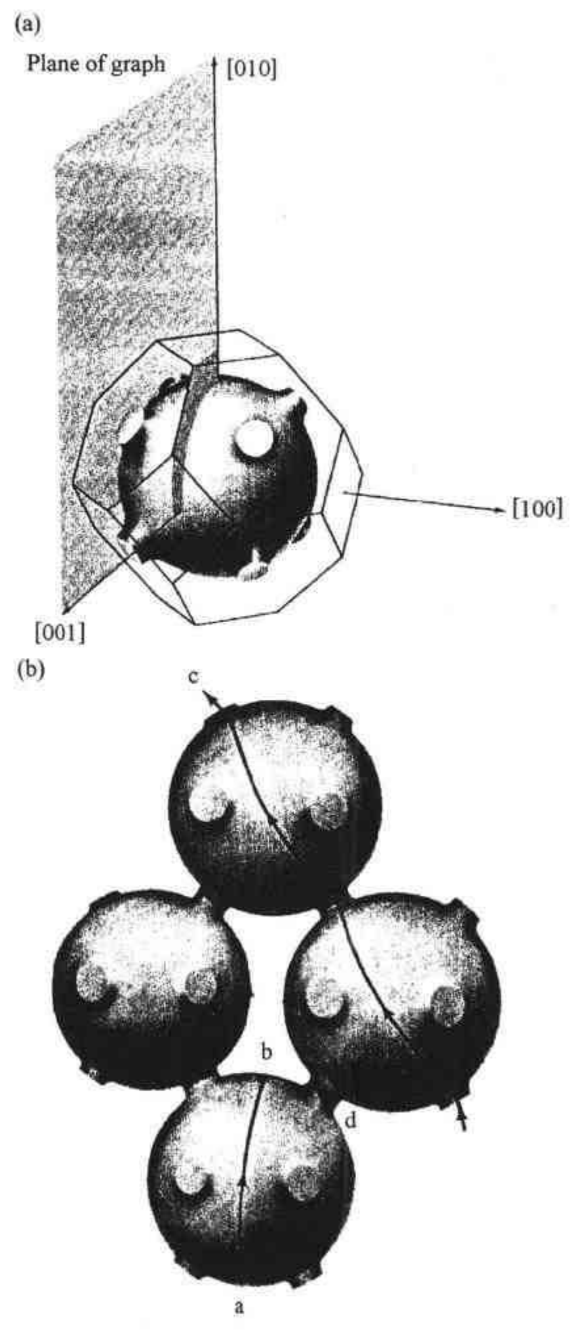


图 3-5 (a)铜的费米面和第一 Brillouin 区边界；(b)在均匀磁场中电子的开放轨道 c、封闭的电子类轨道 a 和 d、以及空穴类轨道 b(摘自 Ashcroft 和 Mermin，1976)

碱金属，在 k 空间中这些金属的 FS 在绕着[111]方向的区域内与 BZ 边界接触。虽然 FS 仍然仅由单"层"组成，这种接触对于不同的方向 $\boldsymbol{B}$ 即导致了不同的封闭轨道，又导致了开放轨道(即在重复晶带示意图上永不与自己会合的轨道)。封闭轨道 a 和 d 仅填进电子态(这些称之为"电子类"轨道)，而封闭轨道 b 只是空态("空穴类"轨道)。某些 $\boldsymbol{B}$ 方向产生开放轨道，像轨道 c。

3.4.2.3　3 自由电子原子和铝的费米面

每个原子具有超过一个传导电子的金属一般具有比较复杂的 FS，含有两个或者更多的不同层，每层能够支持封闭和/或者开放轨道。作为这种复杂性的一个例子，图 3-6 表示了 f.c.c. 结构的 3 自由电子原子的约化晶带示意图中 FS 和 BZ 边界。第一 BZ 是满的，第二和第三 BZ 是部分填充的，第四 BZ 含有微小的电子阱。在实际的 3 电子金属铝中，这些微小的第四晶带阱消失，使得 FS 由两个隔开的部分组成：近似每个原子周围有 2 个空穴($N_h \approx 2$)的第二晶带"空穴"层和近似每个原子周围有 1 个电子($N_e \approx 1$)的第三晶带"电子"层。图 3-7 表示铝的扩展晶带示意图的一部分。在 W 点，第二和第三晶带非常接近，足够大的近似沿着〈001〉方向的 $\boldsymbol{B}$，可以引起电子在 FS 的第二和第三晶带之间，量子力学隧道贯穿，这样导致了开放轨道。这个现象称之为"磁击穿"。

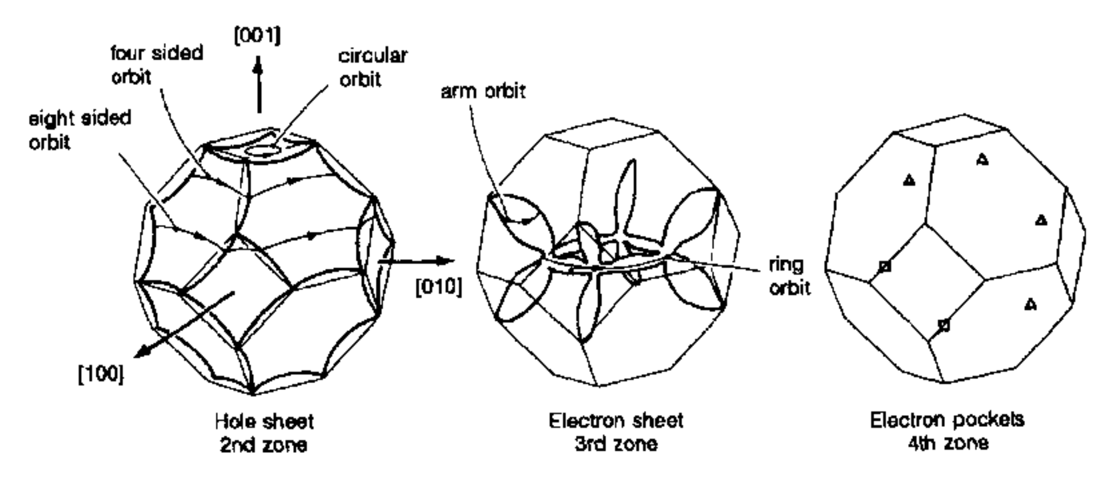


图 3-6　由 Harrison 作图法给出的三价面心立方金属(像铝)的费米面。
给出了一些可能类型的电子轨道(摘自 Hurd, 1972)

3.4.3　MR 和 R_H 的高场形式

· p. 275 ·

上文给出的 FS 例子都是在自由电子近似中，每个原子具有奇数(即 1 或者 3)传导电子的金属中，因而每个元胞具有奇数个传导电子(此是指每个元胞只有一个原子的金属)。因为每个 BZ 能够容纳每原子两个电子，当 BZ 增加时，费米面无论有怎样的变化，在这种金属中每个原子的电子和空穴数必须保持不同；例如对于铝，$N_h - N_e = 1$。$N_e \neq N_h$ 的金属称之为"非补偿的"。相反在自由电子近似中，金属或者合金每个元胞具有偶数个传导电子，一定有 $N_e = N_h$。这种材料称之为"补偿的"。对于不同 FS 拓扑结构，MR 和 R_H 可能的高场形式列于表 3-1 中，并且说明于图 3-8。注意补偿和非补偿金属的通常不同的性质。更

进一步的详细内容见 Abrikosov(1972,1988)。

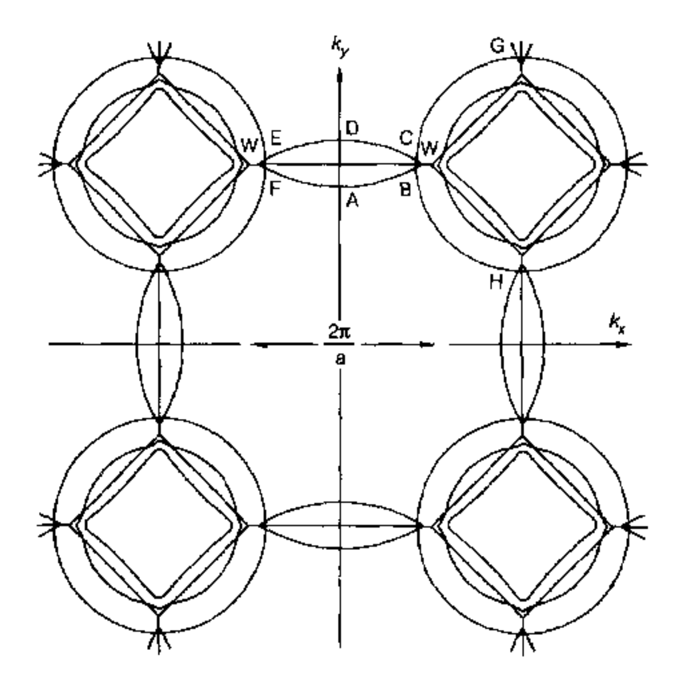


图 3-7 通过铝费米面的中心[001]截面(来自 Ashcroft,1963)

• p. 276 •

表 3-1 金属中霍尔和横向磁阻效应的性能类型(Hurd,1972)

Type	Magnetoresistance[b]	Hall coefficient	Nature of orbits in planes normal to the applied field direction; state of compensation[e]
Behavior in the high-field condition			
Single Crystal Sample			
1	$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow$saturation	$R\propto(n_e-n_h)^{-1}$	all closed; $N_e\neq N_h$
2	$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow B^2$(transverse)	R→const[a]	all closed; $N_e=N_h$
	$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow$saturation(longitudinal)		
3	$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow$saturation	$R\propto(n_e-n_h)^{-1}$	negligible number of open orbits; $N_e\neq N_h$
4	$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow B^2\sin^2\theta$[c]	R→const[a]	open orbits in one direction only
5	$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow$saturation	$R\propto B^{-2}$	open orbits in more than one direction
Polycrystalline sample			
6	$\Delta\rho/\rho(0)\propto B$	R→const[a]	all types if the crystallites have random orientations
Behavior in the low-field condition			
Single Crystal or Polycrystalline Sample			
7	$\Delta\rho/\rho(0)\propto B^2$	R→const[d]	it is irrelevant what type of orbit predominates

a:霍尔系数是不与有效载流子数以任何简单的方式相联的;b:除了标为 2 类的横向磁阻;c:注意当外加电场与实空间中开放轨道的轴之间夹角 θ 是零时,$\Delta\rho/\rho(0)\rightarrow$饱和;d:霍尔系数取决于主要电子散射过程的各向异性和费米面上每点的电子速度和有效质量;e:N_e 和 N_h 分别是 Bravais 品格每个元胞的电子和空穴数;n_e 和 n_h 分别是实空间中电子和空穴密度。

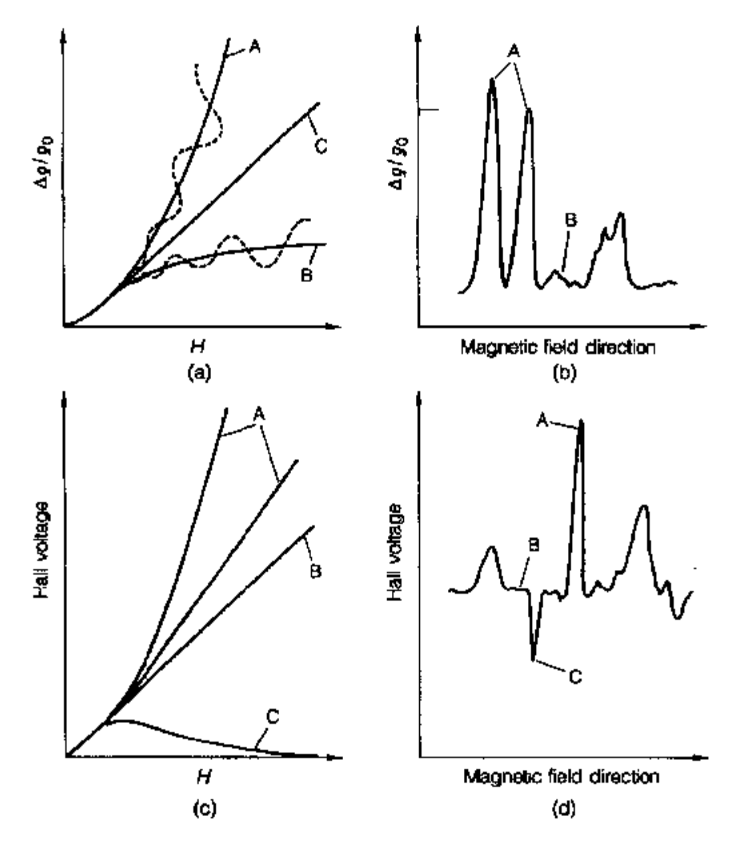


图 3-8　实验上观察到的横向磁阻和霍尔电压的场依赖关系类型(摘自 Hurd,1972)。在图 3-8(a)和 3-8(b)中:A 说明在 $\Delta\rho$ 中二次(即 B^2)高场变化;B 说明在 $\Delta\rho$ 中的饱和;C 说明在 $\Delta\rho$ 中线性(即 B)变化,这通常是在多晶样品中观察到的。量子振荡[图 3-8(a)中虚线]可以迭加到单晶样品的 A 和 C 特性上。在图 3-8(c)和 3-8(d)中:A 表明不同量值的高场线性变化;B 说明从头到尾延拓到 $B=0$ 的线性变化;C 说明 B^{-1}形式的高场变化(摘自 Hurd,1972)

3.5　电阻率 ρ

可以认为在 3.3 节中讨论的所有散射作用产生下述两个效果或者其中之一:(i)改变在"缺陷"(无论是外来的原子还是空位)处的总散射势 $W(\boldsymbol{r})$的性质,(ii)破坏晶格势的空间周期性。如果扰动不太大,一阶微扰理论允许很直接地计算与缺陷相关的散射。然后由方程(3-20)导出了一个表达式,具有形式(例如见 Rossiter,1987):

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_0 N}{4\hbar^3 e^2 k_F^6} \int_0^{2k_F} |\langle \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} | W(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k} \rangle|^2 q^3 \mathrm{d}q \tag{3-42}$$

· p. 277 ·

这里 N 和 Ω_0 是元胞数和体积,k_F 是费米波矢的量值(见第二章),被积函数$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|W(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle$表示总散射势 $W(\boldsymbol{r})$的矩阵元,是对散射波矢 $\boldsymbol{q}$ 的量值进行积分的,$\boldsymbol{q}$ 定义如下:

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' \tag{3-43}$$

散射势可以分解因子成两项：

$$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|W(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle = S(\boldsymbol{q})\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|w(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle \tag{3-44}$$

这里 $S(\boldsymbol{q})$是结构因子：

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N}\sum_{r}\exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{3-45}$$

且只依赖于原子位置，$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|w(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle$[经常简写成 $w(\boldsymbol{q})$]是完全由与格点 $\boldsymbol{r}$ 有关的原子势 $w(\boldsymbol{r})$所确定的形状因子。

这样上文所述的两种不同散射效果(势性质和势的位置)明显出现在电阻率表达式中。可是必须强调的是：公式(3-42)和简单分开的等式(3-44)仅是对具有简单电子结构(即自由电子类能带)和在球费米面上具有各向同性散射的金属严格有效。这些要求对许多有兴趣的金属和合金，特别是那些含有过渡金属的合金是不满足的。那时需要用更复杂的分析方法，而且必须承认仍然有很多理论工作要做。然而由晶格势偏离周期性而产生电阻率的基本概念保持有效。

如果散射机制是独立的，而且散射是各向同性的，那么对总电阻率的贡献是简单相加。在合金中，这导致了 Matthiessen 定则：

$$\rho_{\mathrm{TOT}} = \rho_0 + \rho_{\mathrm{p}}(T) \tag{3-46}$$

这里所有的静态机制汇集成“剩余”电阻率 ρ_0，$\rho_{\mathrm{p}}(T)$是与温度有关的声子散射项。独立散射的假设仅是部分真实的，有大量的工作致力于研究偏离这个规则(例如见 Bass，1972)。

3.5.1 纯金属

3.5.1.1 *静态位移*

在某一格点 $\boldsymbol{r}_i$ 上出现空位，其效果是在此格点上移走平均晶格势 $\overline{w}(\boldsymbol{r}_i)$的作用(这里忽略电荷重新分布的作用)(Omini，1980)，并且引起此格点附近的晶格变形，导致结构因子 $S(\boldsymbol{q})$的变化。前者对电阻率产生正贡献，但是这稍微被晶格弛豫效应所减小。在一些纯金属中，由于1%原子位置上空位引起的电阻率值由表 3-2 给出。

• p. 278 •

表 3-2 在所示的金属中，由于 1 %原子位置上空位所引起的电阻率

金属	ρ_0[($\mu\Omega\cdot$cm)/at. %]	参考文献
K	1.9−2.1	Benedek 和 Baratoff (1971)
Sn	4.4	Sun 和 Ohring (1976)
Al	1.0−3.3	Benedek 和 Baratoff (1971)
Cu	1.0−3.0	Simmons 和 Balluffi (1960)
Ag	1.3	Dugdale (1977)
Au	1.5	Dugdale (1977)

由这些结果看出：每立方厘米有 V 个空位，其空位电阻率近似是 $3\times10^{-21}V\cdot\mu\Omega\cdot$cm。对于典型的金属，平衡空位密度在 300℃时大约是 1×10^{13}/cm³，在 600℃时大约是 2.7×10^{16}/cm³。因为这表示空位的浓度：在 300℃时近似是 10^{-8}at. %和在 600℃时近似是

10^{-5}at.%，所以平衡空位浓度对 ρ_0 的实际贡献确实非常小。

位错对电阻率的贡献，可以类似地看成由于核心的势不连续性和应变场周围原子位移的作用对电阻率的贡献。单独依据后者的计算导致电阻率一般低了几个数量级，这引起Brown(1977)建议来自核心散射，在表3-3中，一些实验数据与Brown的s波共振模型的预言进行了比较。

表3-3 每单位位错密度 N(测量中用级数/cm²)的位错引起的电阻率。这些数字是对所有位错取向的平均值(Brown，1977，1982)

金属	ρ_0/N ($10^{-13}\mu\Omega\cdot cm^3$)	$T(K)$	理论(Brown，1977) ($10^{-13}\mu\Omega\cdot cm^3$)
K	4.0	4.2	8.0
Cu	1.6±0.2	4.2	1.3
Ag	1.9	4.2	1.9
Au	2.6	4.2	1.9
Be	34.0	80.0	28.0
Cd	24.0	80.0	25.0
Al	1.7±0.3	4.2	1.8
Zr	100.0	80.0	40.0
Ti	100.0	4.2	29.0
Pb	1.1	80.0	4.2
Bi	2×10^5	1.3	1.7×10^5
Mo	5.8	4.2	3.7
W	7.5	4.2	7.4
Pt	9.0	80.0	4.0
Fe	10.0±4.0	80.0	1.9
Ni	10.0	80.0	1.1
Rh	32.0	80.0	1.0

注意到有意思的是在超冷加工的金属中，位错密度具有数量级 $10^{12}/cm^2$，产生了最大的位错电阻率贡献，约为 $0.1\mu\Omega\cdot cm$。

·p.279·

在更加微观的水平上，Broom(1954)和van Bueren(1957)考虑了冷加工对电阻率的影响，一般导出的表达式具有形式：

$$\Delta\rho_0 = a\varepsilon^b \tag{3-47}$$

这里 ε 是平均剪应变($2.24\Delta l/l$)，$a\sim0.04-0.16\mu\Omega\cdot cm$，$b\sim1.3—1.5$。例如在一根铜线上，25%的张力应变引起电阻率增加约为 $0.015\mu\Omega\cdot cm$。

已经用许多模型考虑过由晶粒间界引起的电阻率，包括一排散射势(Mayadas和Schatzkes，1970)或者一排位错(Brown，1977，1982)。Ziman(1960)和Guyot(1970)讨论了改变晶格取向的重要性。通过 $S(\boldsymbol{q})$ 计算说明原子在边界上详细位置，似乎也给出与实验数据相当一致的结果(Lormand，1982)。表3-4给出了若干金属的一些结果。表中也给出

了简单地依据下述假设的计算值，即假设由一排位错来代表晶粒间界，而且这些位错作为独立的散射子起作用。

表 3-4 用单位体积中边界面积 S(测量用 cm^2/cm^3)来描述的晶粒间界引起的电阻率(Brown,1982)

金属	ρ_0/S ($10^{-12}\Omega\cdot cm^2$)	T(K)	理论(Brown,1977)($10^{-12}\Omega\cdot cm^2$)
Cu	2.4	4.2	2.7
Au	3.5	300.0	3.9
Cd	17.0	4.2	32.0
Al	1.1－2.4	4.2	2.6
Pd	0.3,1.3	5.0－20.0	1.4
Bi	6.9×10^4	77.0	17.0×10^4
W	20.0	77.0	22.0
Fe	80.0－160.0	4.2	33.0
Ni	140.0	77.0	17.0

对自由表面上传导电子的散射，已经提出了各种机制，这在簿金属片或者细金属线中将是重要的。这些包括微观表面粗糙度和局部表面电荷(例如见 Ziman,1960;Greene,1964)。这些方法经常导出镜面性参数 p 的概念，这个参数描述以镜面(即非扩散)方式散射的电子分数。然后金属片或者金属线的电阻率或者电导率，可以写成下述两种形式之一：

$$\frac{\rho_0(d,T)}{\rho_\infty} = 1 + A(p,l_\infty,d)\frac{l_\infty}{d} \tag{3-48}$$

或者

$$\frac{\sigma_0(d,T)}{\sigma_\infty} = 1 - A'(p,l_\infty,d)\frac{l_\infty}{d} \tag{3-49}$$

这里参量 $A(p,l_\infty,d)$和 $A'(p,l_\infty,d)$依赖于所使用的模型，d 是金属片或金属线的厚度，l_∞是体平均自由程，ρ_∞和 σ_∞是相应电阻率和电导率的体值。图 3-9 中给出了几个不同模型的 A'与 d/l_∞之间的关系。注意这个尺寸效应散射[方程(3-48)或者(3-49)]，这表明明显偏离 Matthiessen 定则，因为它明显依赖于 T。

• p. 280 •

这种形式的分析也可以用到晶粒间界，在这种情况中，只要 $\boldsymbol{E}$ 方向上电子速度是相同的，无论它是被镜面反射回晶粒内或是透射过边界是不重要的。然后晶粒间界电阻率可以以方程(3-48)的形式来表达，那里的 d 现在是平均晶粒直径。在图 3-10 给出了 $A(p,l_\infty,d)$随 d/l_∞的相应变化。图 3-11 中说明了这种尺寸效应，此图给出了归一化的晶粒间界电阻率，它是晶粒尺寸相关参量 $\nu=\dfrac{d}{l_\infty\ln(1/t)}$的函数，这里 t 是经验镜面透射系数。

3.5.1.2 热效应

让原子位移离开晶格格点位置 $\boldsymbol{r}_i$ 至某一距离 δ_i，热散射效应原则上可以直接合并进结构因子。通过求和全部声子波长 $\boldsymbol{Q}$ 和模得出热位移 $\boldsymbol{\delta}_i$。这种信息即可以从求解基于已

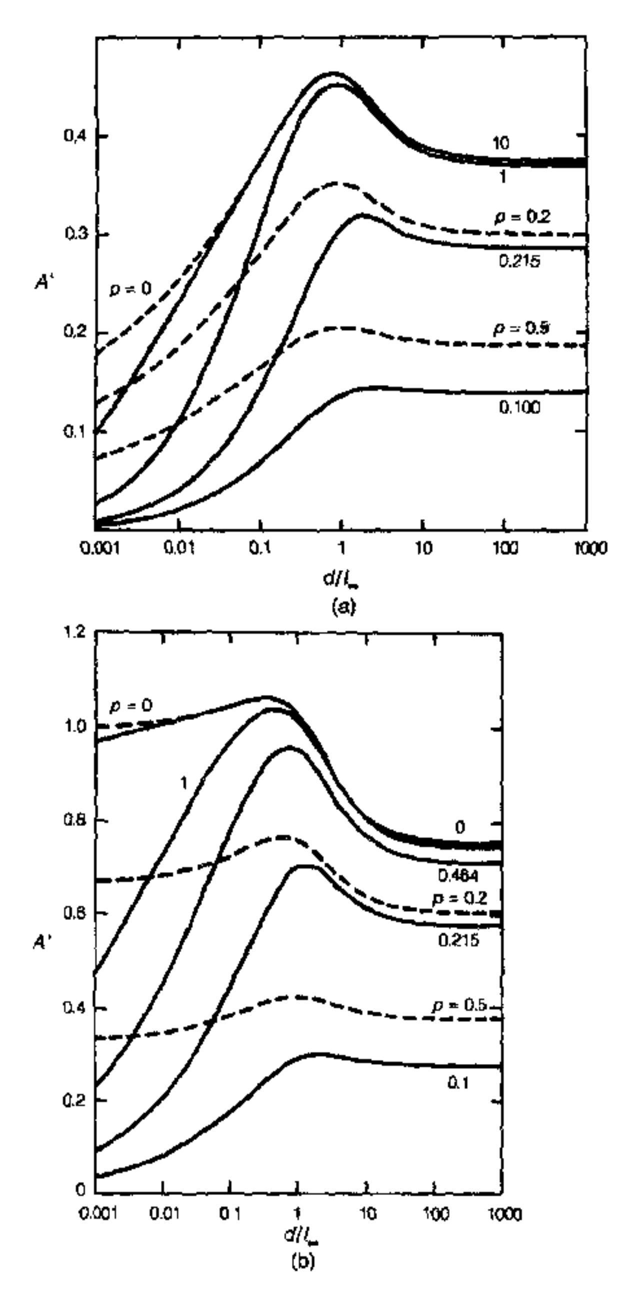


图 3-9　d/l_∞的函数的参数 $A'(l_\infty, d)$。(a)是金属片；(b)是金属线，自 Soffer 模型导出，曲线上数字表示 h/λ_k 值。(h 是表面高度的局部偏差，λ_k 是 k 态的德布罗意波长。)也给出了(虚线)各种 p 值时，Fuchs-Sondheimer 和 Dingle 的结果(摘自 Rossiter，1987；Sambles 和 Elsom 的数据，1980；Sambles 和 Priest，1982)

知力常数的动力学矩阵(见 Pal，1973；Kumar，1975)而得知，又可以自实验确定的声子色散曲线(例如见 Darby 和 March，1964)而得知。

· p. 281 ·

一个可能的方法是直接用动力学矩阵表达结构因子(Robinson 和 Dow，1968)，允许

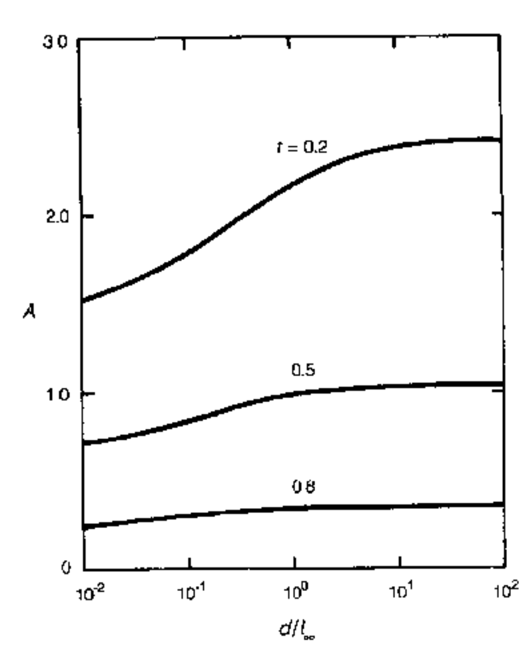
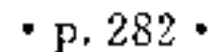


图 3 10　作为 d/l_∞的函数的参量 A，来自于各种透射系数 t 的各种值的晶粒简界散射模型(摘自 Rossiter，1987)

从已知力常数直接确定 $\rho_p(T)$。对于简单金属之外的全部材料，又一次必须采用高于一阶的微扰论方法。

图 3-12 给出了碱金属和贵金属的一些实验结果，表明了在理论和实验之间适当的一致现在是可能的，Bass(1982b)汇编了大量纯金属的结果。

一个虽然不太满意但比较简单的方法是用德拜(或者 Einstein)模型去计算像在 3.3.4 节讨论的热位移，导出了一般性的预言：在低温($T<\Theta_D$)时 $\rho_p(T)\propto T^5$，在较高温度时 $\rho_p(T)\propto T$，虽然预言的电阻率数量级通常是不正确的，并且忽略了倒逆过程，但大体上与自由电子型金属的实验相一致。而且由于 Bloch(1930)，Grüneisen(1933)和 Wilson(1937)的工作，这个方法导出了一个有用的唯象表达式：


• p. 282 •

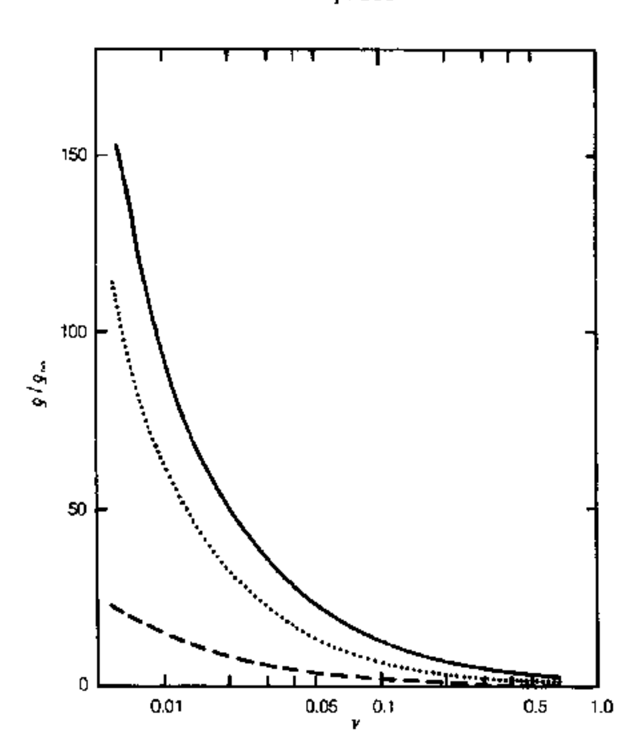


图 3-11　作为晶粒尺寸相关参量 ν 的函数归一化晶粒间界电阻率，实线 $\rho_g(\nu)/\rho_\infty$；点线 $\rho_\perp(\nu)/\rho_\infty$；虚线 $\rho_\parallel(\nu)/\rho_\infty$，这里 $\rho_\perp$和 $\rho_\parallel$是垂直于和平行于电流的电阻率，ρ_g 是三维边界阵列的平均电阻率，ρ_∞是无限边界空间的电阻率(摘自 Rossiter，1987)

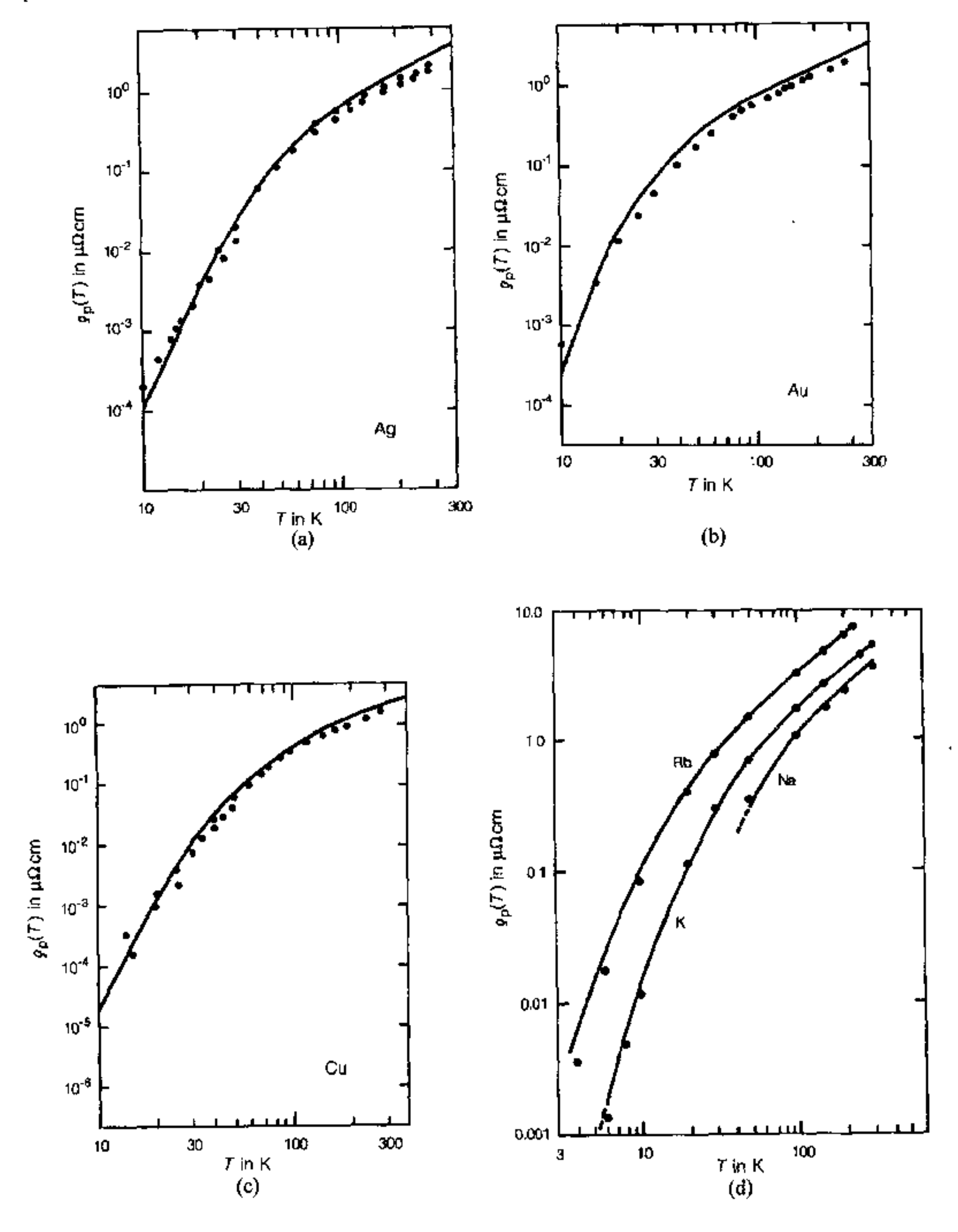


图 3-12 (a),(b),(c)是从 Borchi 和 dc Gennaro(1970)形状因子推出的铜、银和金等电阻率的温度关系(实线)。实心圆代表一组实验数据(摘自 Rossiter,1987;Kharoo 的数据,1978)。(d)是钠、钾和铷作为温度函数的电阻率(在一定的体积内)。曲线是理论值,实心圆是实验数据(摘自 Rossiter,1987;使用 Hayman 和 Carbotte 的数据,1971)

$$\frac{\rho_P(T)}{\rho_{\Theta_D}} = 4.225\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^5 \mathrm{d}z}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \tag{3-50}$$

这里ρ_{Θ_D}是德拜温度下电阻率。实际上通过允许方程(3-50)中Θ_D改变，使其稍微不同于实际的德拜温度，而获得了实验和理论之间比较好的吻合(例如像从比热测量中获得的那样)。在表3-5中给出了一些金属修正的特征"电阻率"温度Θ_R，其结果划曲线在图3-13中。Meaden(1965)给出了另外一些结果。

表3-5 一些Θ_R代表性高温值($\Theta_R/3\Theta_R$到有效)与相应的Θ_D值相比较(Meaden, 1965)

金属	Θ_D(K)	Θ_R(K)
Be	1000	1240
Na	160	195
Mg	325	340
Al	385	395
K	100	110
Ca	225	~145
Ti	355	342
Cr	450	485
Cu	320	320
Zn	245	175
Pd	300	270
Ag	220	200
Cd	165	130
W	315	333
Pt	225	240
Au	185	200
Pb	88	~100

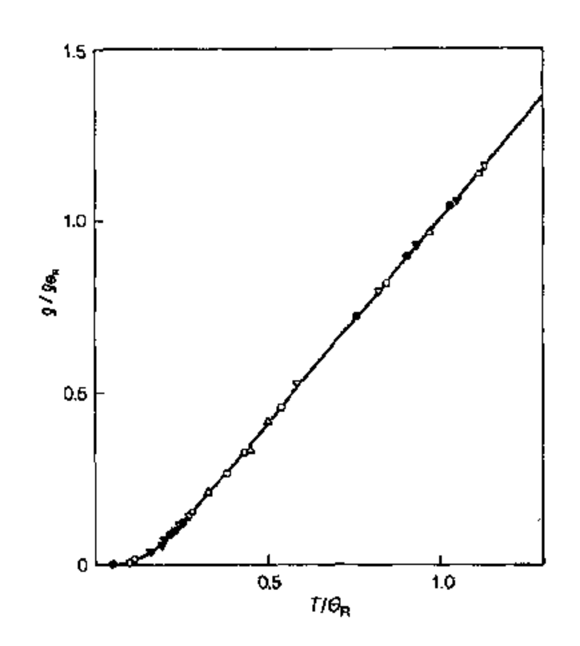


图3-13 电阻率的温度关系，绘成ρ/ρ_Θ相对于T/Θ_R。●，锂，$\Theta_R=363$K；○，钠，$\Theta_R=202$K；▽，铜，$\Theta_R=333$K；△，金，$\Theta_R=175$K；▼，铅，$\Theta_R=86$K(摘自Olsen, 1962)。这些Θ_R值不同于表3-5中给出的，那里的数据已经使其适合于比较低的温度

最后，注意到有趣的是：在室温下$\rho_P(T)\sim 1\mu\Omega\cdot$cm，即使是在超冷加工材料中，也是比来自晶格缺陷的贡献大至少一个数量级。

3.5.2 合金

替代杂质和填隙杂质在晶格局部形变处，不仅导致了形状因子而且结构因子发生变化。在稀释合金中，人们发现剩余电阻率贡献随着杂质浓度线性变化：

• p. 284 •

$$\rho_0 \propto C_i \tag{3-51}$$

这里C_i是杂质原子浓度。这个表达式可以从方程(3-42)直接获得，这是因为如果忽略晶格应变效应，那么：

$$\rho_0 = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4\hbar e^2 k_F^6} C_i \int_0^{2k_F} |w_i(q) - \overline{w}(q)|^2 q^3 \mathrm{d}q \tag{3-52}$$

这里$w_i(q)$和$\overline{w}(q)$分别是杂质和基质的形状因子。图3-14给出了几种杂质的一些实验数

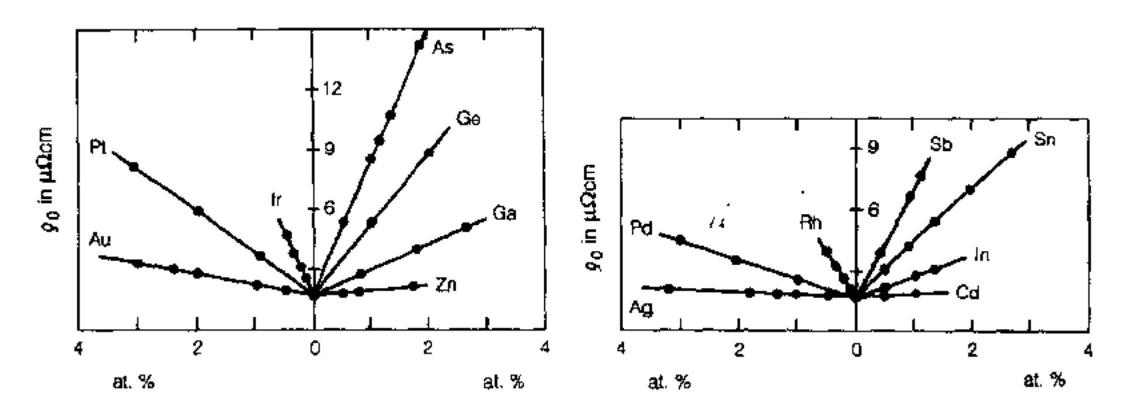


图 3-14　含有所标明杂质的铜稀释合金，其作为杂质浓度函数的电阻率
（摘自 Rossiter，1987；使用 Linde 的数据，1932）

据，这组数据是由 Bass 给出的（1982b，1985）。已经花费了相当的力量，试图对这种考虑晶格形变的杂质电阻率进行更详细的计算（例如见 Singh 等，1977；Yamamoto 等，1973；Popovic 等，1973）。

从方程(3-52)，人们预期 ρ_0 随着散射势量值的平方变化。用一些简单模型的势（像屏蔽库仑势或空心势）替代形状因子，得出的结果是杂质电阻率取决于溶质与基质之间价差 Δz 的平方：

$$\rho_0 \infty \Delta z^2 \tag{3-53}$$

这是 Linde-Norbury 定则，图 3-15 给出了一些实验数据。

· p. 285 ·

可是仅在自由电子类金属中发现了这种特性。例如如果加过渡金属杂质进铝或铜基质中，可以形成一个与空的 3d 壳层有关的且局域在杂质附近的束缚态。如果这些态处在导带的能量范围内，电子可以临时束缚在"虚"的束缚态，有效地提高了散射效应。图 3-16 中给出：沿着过渡系列钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍，这个虚束缚态通过费米能级。这导致了在图 3-17 中给出的散射"共振"，在 3d 壳层刚好半满的铬中，ρ_0 具有峰值。

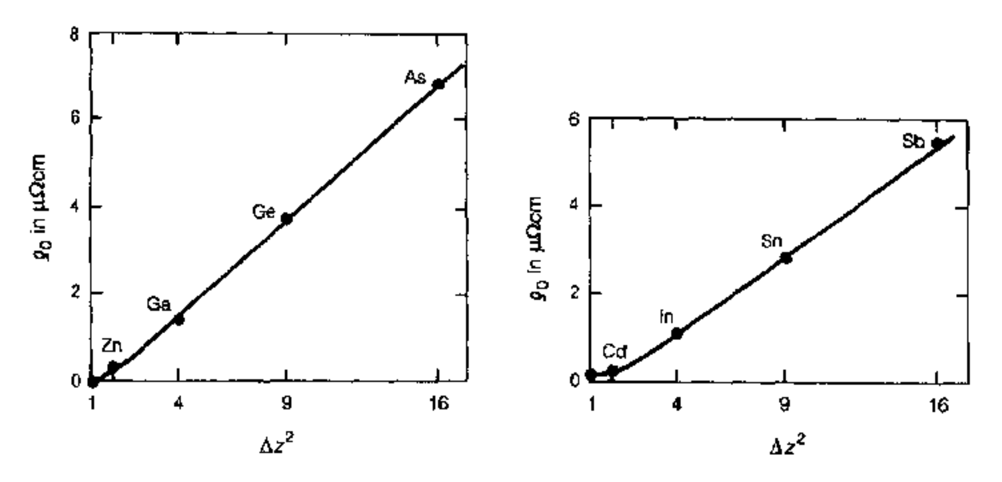


图 3-15　作为 $|\Delta z|^2$ 函数的含有 1%原子杂质的铜，其电阻率的改变与 $|\Delta z|^2$ 的关系
（摘自 Rossiter，1987；使用 Linde 的数据，1932）

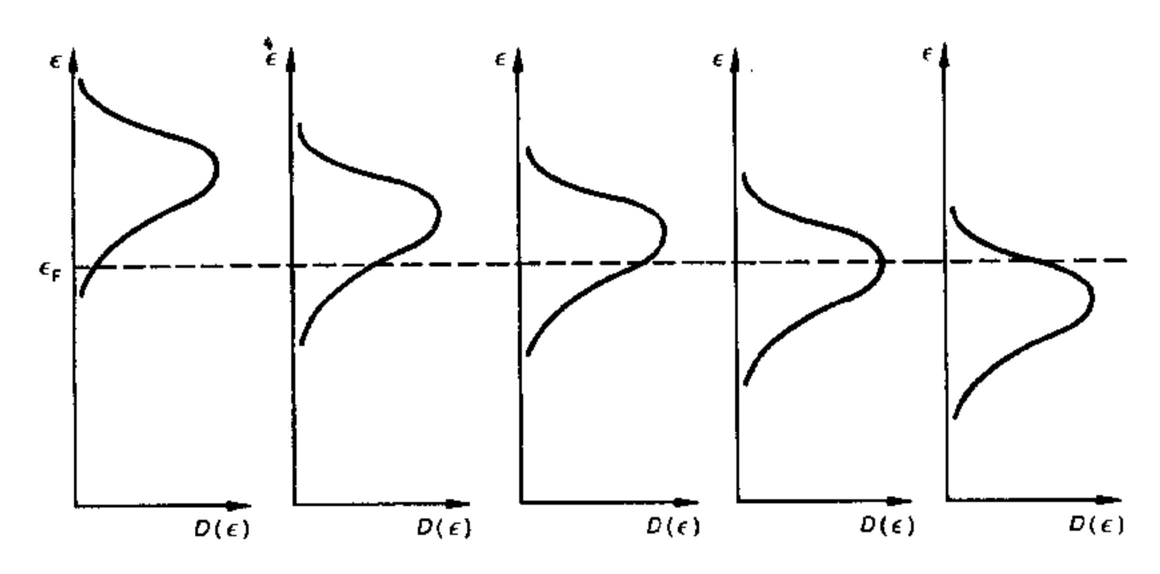


图 3-16 图解显示从钪到镍的虚束缚态(摘自 Dugdale,1977)

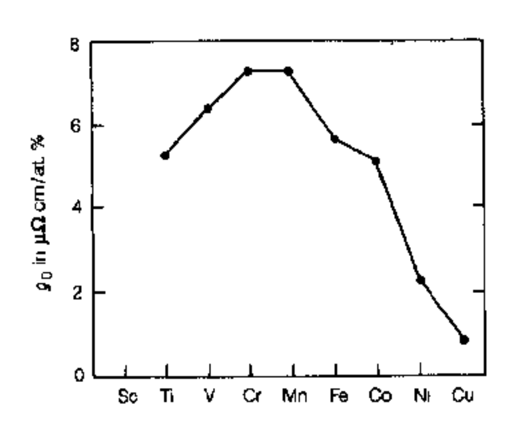


图 3-17 在铝基质中有 1% 3d 过渡金属原子杂质的电阻率(摘自 Babic 等,1972,1973)

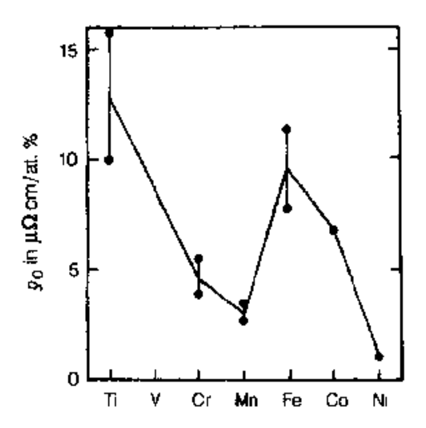


图 3-18 在铜中有 1% 3d 原子杂质的剩余电阻率(摘自 Podloucky 等,1980)

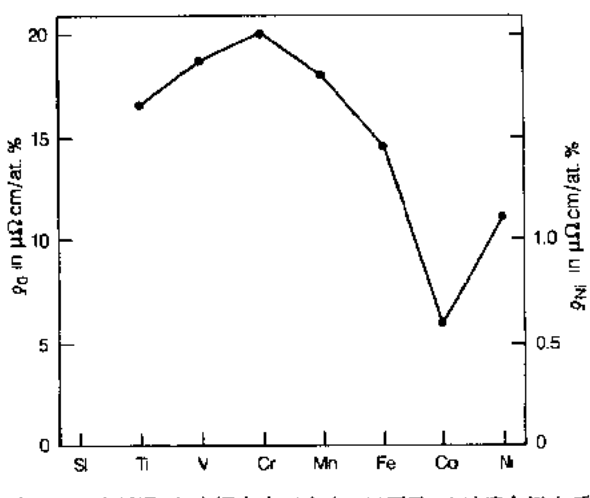


图 3-19 在低温下,在铜中由于含有 1%原子 3d 过渡金属杂质的剩余电阻率(摘自 Lodder 等,1982)

在铜作为基质的情况下,通常发现产生了两个峰,如图 3-18 中所示。这是因为 d-壳层被分裂成不同能量的两个自旋劈裂子壳层(例如见 Heeger,1969)。随着加进从钛到镍的不同杂质,电子首先填充一个能够容纳 5 个电子的 d 子壳层,然后填充具有相反自旋方向的另一个子壳层。可是在非常低的温度,杂质磁矩被有效抑制,像图 3-19 给出的那样,曲线只呈现单个峰值。为了解释此特征而发展的一些理论模型的更详细的总结是由 Rossiter 给出的(1987)。

在更加浓缩的二元合金中,重要的形状因子是合金分量的形状因子差,在这种情况下,

$$\rho_0 = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4\hbar^3 e^2 k_F^6} N \cdot \int_0^{2k_F} |S^d(\boldsymbol{q})|^2 |w_A(\boldsymbol{q}) - w_B(\boldsymbol{q})|^2 q^3 dq \tag{3-54}$$

这里 $S^d(\boldsymbol{q})$ 是在晶格上分布 A 和 B 原子的结构因子。

因为在方程(3-54)中形状因子是平方的,那么 B 中含有 1% A 原子的无规合金将导致与 1% B 原子在 A 中有相同的电阻率。这是有名的 Mott 定则,表 3-6 中给出了一些结果。

表 3-6 在所标明的合金系统中,由于 1 %原子的溶质引起的电阻率改变,也给出了原子体积比[数据是来自 Mott 和 Jones(1936),Blatt(1968)和 Rossiter(1987)所引用的结果]

合金成分		$\Delta\rho$ in $\mu\Omega \cdot$ cm/at. %		原子体积比
A	B	1% A in B	1% B in A	
Cu	Au	0.45	0.55	0.70
Cu	Ag	0.07	0.14	0.70
Ag	Au	0.36	0.36	1.01
Mg	Cd	0.3—0.4	0.68	1.17
Pd	Pt	0.6	0.7	0.97

在 3.4.4 节中讨论的短程和长程原子关联直接影响结构因子,导致表达式具有形式:

$$\rho_0 = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4\hbar^3 e^2 k_F^6} C_A C_B \cdot \int_0^{2k_F} \sum_i c_i \alpha_i \frac{\sin(qr_i)}{qr_i} |w_A(\boldsymbol{q}) - w_B(\boldsymbol{q})|^2 q^3 dq \tag{3-55}$$

这里 c_i 是在半径为 r_i 的第 i 个配位壳层内原子数。在无规合金中,没有有序,$\alpha_0=1$,对全部 $i>0$ 有 $\alpha_i=0$。然后方程(3-54)给出:

$$\rho_0 \propto C_A C_B \tag{3-56}$$

这是有名的 Nordheim 定则。

在含有过渡金属的浓缩合金中,必须考虑能带结构的成分依赖关系,也要考虑到事实:载流子可以占据许多能带(和在这些能带之间散射)。解决这个问题的早期方法来自 Mott(见 Mott 和 Jones,1936),是基于刚性 s 和 d 带的概念,随着用其他金属熔合来增加可用电子数,这些能带被填满。允许 s 态之间和从 s 态到 d 态的电子散射,解释了例如在钯-金和钯-银合金中,观察到的 ρ_0 和 $\rho_p(T)$ 随着成分变化的关系(图 3-20,图 3-21)。可是更近的 Butler 和 Stocks(1984)的第一性原理计算,对这个简单分析已经提出了一些疑问,例如提出在富钯合金中,占优势的载流子本质上具有 d 特征。

短程原子有序或群集的存在,可以导致电阻率从无规合金值上,或是增加或减少(Rossiter 和 Wells,1971)。可是当有序区域或者群集区域的大小与 l 可比较时,原子关联(无论是群集还是有序)程度的任何进一步增加都将引起电阻率减小,这是因为两者都表示了在 l 尺度上无序程度的减小。

在GP晶带形成和生长期间发生的电阻率改变中，这种形式的特性是典型的，如图3-22所给出的那样。

· p. 287 ·

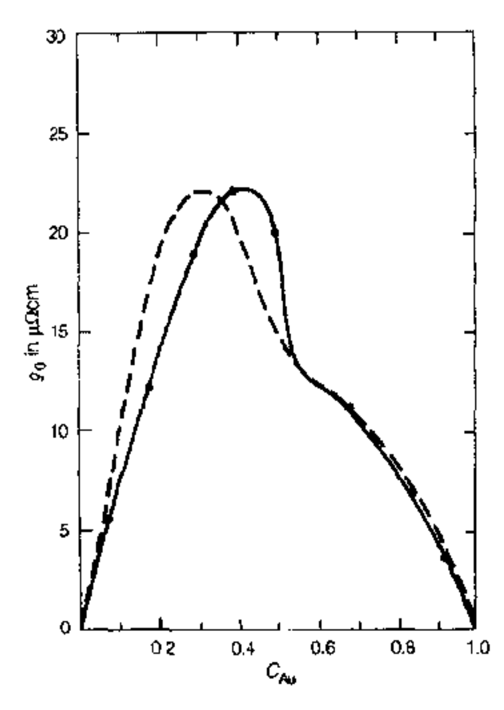


图3-20 钯-金的实验（实线）和理论（虚线）剩余电阻率成分依赖关系（摘自Rossiter，1987；Coles和Taylor的数据，1962）

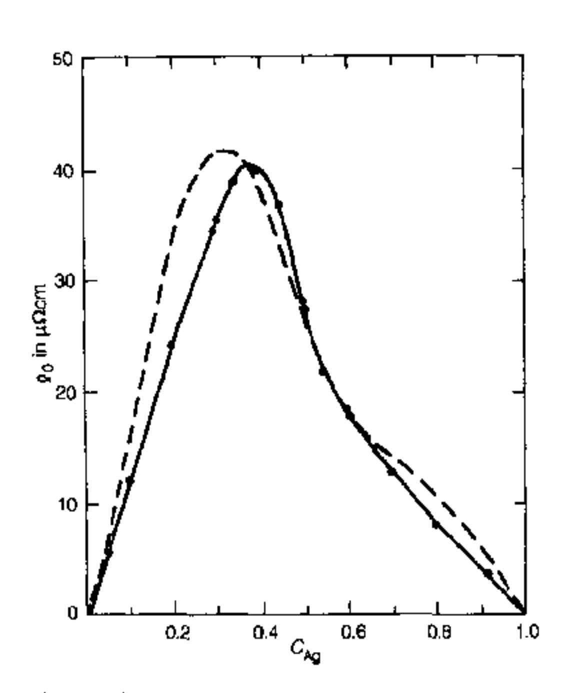


图3-21 钯-银实验（实线）和理论上（虚线）的剩余电阻率依赖关系（摘自Rossiter，1987；Kim和Flanagan的数据，1967）

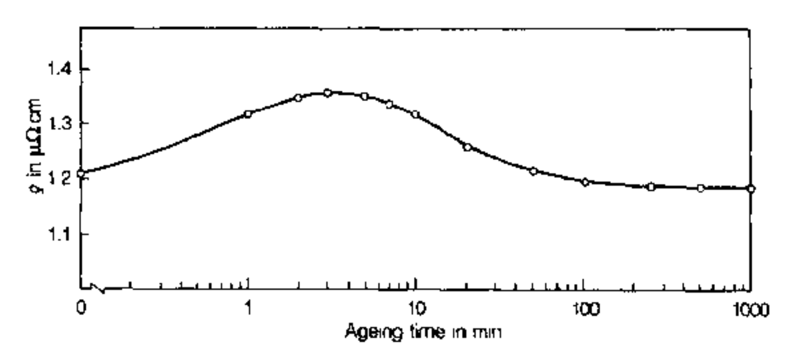


图3-22 在4.2K测量Al-4.9%原子Zn的作为生长时间函数的电阻率（生长温度20℃）（摘自Osamura等，1973）

在长程有序情况下，方程(3-35)和(3-55)导出：

$$\rho_0(s) = \rho_{0(0)}(1 - s^2) \tag{3-57}$$

这里$\rho_0(s)$是具有长程序s的合金剩余电阻率。可是这种有序性也可以导致电子带结构的改变，这种改变看来也好像是电阻率温度系数与有序有关的改变。这样的效应能够导致显著的差异存在于在一定温度下确定的且外推到0K的结果和由淬火获得的结果之间，例如像图3-23所给出的那样。而且完全长程有序性($s=1$)仅在化学计量成分上是可能的，因而获得了完全有序样品依赖成分的剩余电阻率，如图3-24所示。

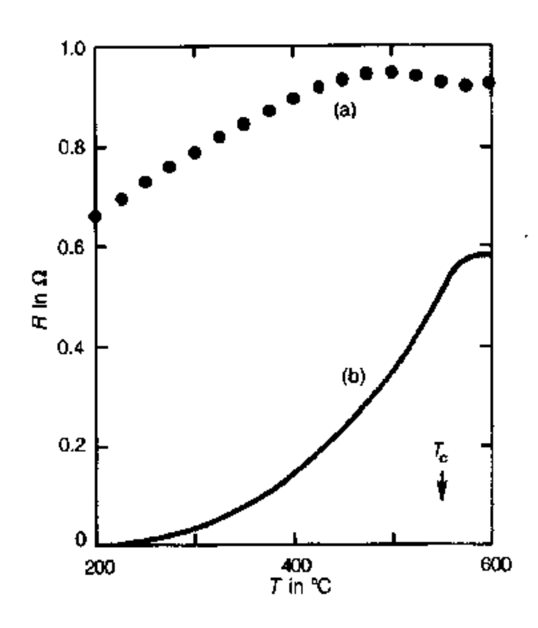


图 3-23　作为温度函数的 Fe_3Al 电阻随温度的变化。(a)在一定温度下；(b)淬火(摘自 Rossiter，1987；使用 Cahn 和 Feder 的数据，1960)

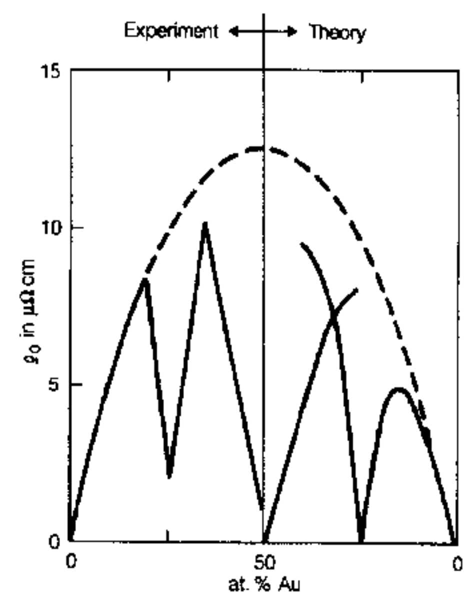


图 3-24　长程有序 Cu-Au 合金随成分变化的电阻率。图中左面的实曲线给出的是 Johansson 和 Linde(1936)的实验结果，而右面给出的是理论曲线。虚线给出的是无序合金的电阻率。为了在 Cu-50%Au 时无序电阻率是相同的，理论曲线是按比例绘制的。已经在实验数据中减去了 1.7μΩ・cm，而使得纯铜 $\rho=0$(摘自 Rossiter，1987)

• p. 288 •

在完全分解成两个完全有序相或者纯金属相的极限情况下，唯一保留的无序将产生在界面。可是正常情况下，不同的相不存在零电阻率，必须假设一些微观结构的模型。那么复合结构的电阻率(或者电导率)一定处在上、下边界之间：

$$\sigma_u = \sigma_2 - \frac{v_1}{\dfrac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \dfrac{v_2}{3\sigma_2}} \tag{3-58}$$

$$\sigma_1 = \sigma_l + \frac{v_2}{\dfrac{1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \dfrac{v_1}{3\sigma_1}} \tag{3-59}$$

这里 σ_i 和 v_i 是 i 相的电导率和体积分数，而且我们假设 $\sigma_2 > \sigma_1$。像在有效介质理论中一样，如果对嵌入相的形状有一些了解(例如见 Reynolds 和 Hough，1957；Landauer，1978)，或者如果用串联和并联电阻来分析微结构的一些几何模型(Watson 等，1975)，那么是可能得到较好的预言。图 3-25 给出了 Mg_2Pb-Pb 两相混合物的一些结果。

磁和近磁金属和合金

由于过渡金属无疑是非自由电子带结构和相关的带内散射效应，使得在这些金属中来自无序磁矩的散射是复杂的。传导电子可以分类成两组：具有与局域磁化强度平行的自旋方向(自旋"向上"，↑)或者反平行(自旋"向下"，↓)。电子的弹性散射不改变子带的粒子数，但是非弹性(自旋反转)散射将造成两组电子之间动量转移。

在最简单的近似中，假设导带含有近自由电子。那么电流是由自旋向上和自旋向下的能带并联传送的(Fert 和 Campbell，1976；Dorleijn，1976)。然后解每个带的玻尔兹曼方程，导出：

$$\rho_{TOT}=\frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}+\rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow}+4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (3\text{-}60)$$

这里 $\rho_{\uparrow\downarrow}$ 描述自旋反转过程的贡献，$\rho_{\uparrow}$ 和 $\rho_{\downarrow}$ 都是由剩余电阻率和声子散射贡献的和所确定：

• p. 289 •

$$\rho_{TOT}=\rho_{0\uparrow}+\rho_{p\uparrow}(T) \quad (3\text{-}61)$$

对于 $\rho_{\downarrow}$ 是类似的(即在每个子带内假设 Matthiessen 定则是有效的)。注意在 $\rho_{0\uparrow}$ 和 $\rho_{0\downarrow}$ 中含有自旋无序电阻率(见 3.3.3 节)，子带电阻率不同将导致 ρ_{TOT} 与电流方向有关，电流方向是与磁化强度方向有关的。

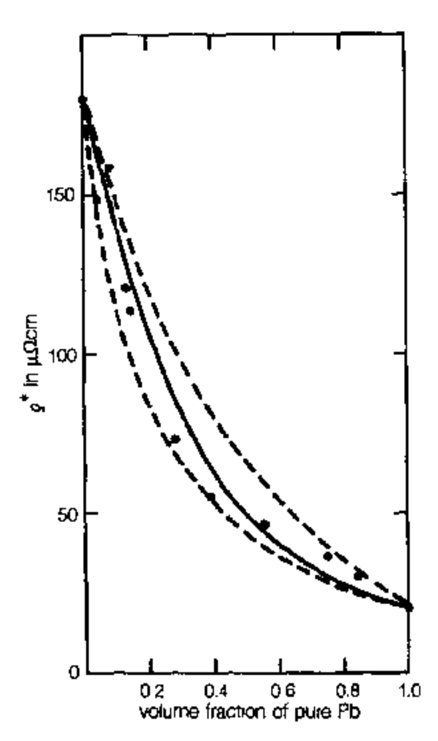


图 3-25 作为 Pb 体积分数的函数两相 Mg_2Pb-Pb 混合物电阻率：虚线是上、下边界，实线是无规球的有效介质理论，点是实验数据(摘自 Rossiter，1987；使用 Hashin 和 Shtrikman 的数据，1962)

由于带结构的影响，声子对电阻率的贡献是复杂的。在低温下，自旋系统内元激发是自旋波(自旋波量子)，这导致了非弹性散射。这个机制引入了依赖于温度的电阻率 $\rho_{p\uparrow\downarrow}(T)$，随着 $T\to 0K$，它一定冻结起来。其他可能的对 $\rho_{\uparrow\downarrow}$ 的贡献包括 ↑ 电子-↓ 电子相互作用和自旋-轨道相互作用，虽然在所有非常稀释合金中希望这些是可忽略的。这样随着 $T\to 0$，所有温度相关部分也趋向于零，而且

$$\rho_0=\frac{\rho_{0\uparrow}\rho_{0\downarrow}}{\rho_{0\uparrow}+\rho_{0\downarrow}} \quad (3\text{-}62)$$

注意即使假设每一个子带遵守 Matthiessen 定则，但总电阻率是不遵守的。

在高温下，将有完全的自旋混合，而且

$$\rho_{TOT}=\frac{1}{4}[\rho_{0\uparrow}+\rho_{0\downarrow}+\rho_{p\uparrow}(T)+\rho_{p\downarrow}(T)] \quad (3\text{-}63)$$

通过变化温度和成分，可能分开不同的贡献是可能的(Durand 和 Gautier，1970；Loegel 和 Gautier，1971；Fert 和 Campbell，1976)。图 3-26，图 3-27 和表 3-7 给出了 Ni 的一些结果。

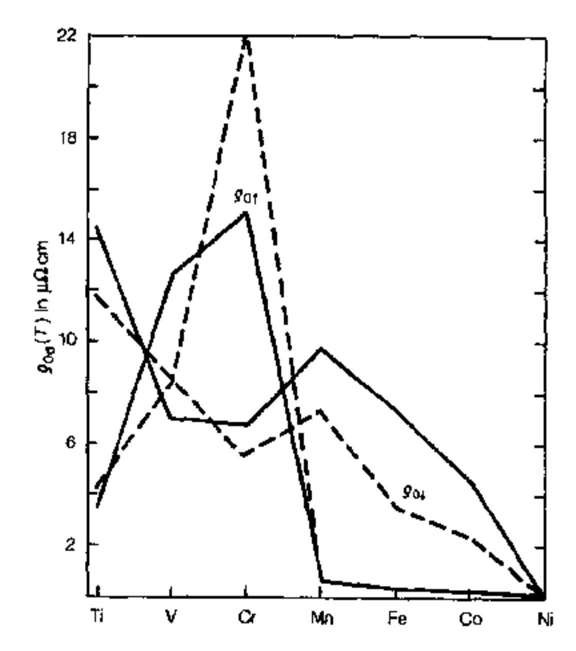


图 3-26 每一个自旋方向上 Ni 中 3d 杂质剩余电阻率。实线，Fert 和 Campbell(1976)；虚线，Dorleijn 和 Miedema (1975)(摘自 Rossiter，1987)

表 3-7 用来说明 Ni 基合金子带电阻率的参量值(Fert 和 Campbell,1976)

温度 K	$\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ $\mu\Omega\cdot cm$	$\rho_0(T)$ $\mu\Omega\cdot cm$	$\rho_{p\uparrow}(T)$ $\mu\Omega\cdot cm$	$\rho_{p\downarrow}(T)$ $\mu\Omega\cdot cm$
77	0.9±0.3	0.32	0.38	1.9
200	5.0±2.0	2.5	3.0	15.0
300	1[illegible].0±4.0	5.4	6.7	27.0

在每一个子带中自旋无序电阻率 $\rho_{0\uparrow}$ 和 $\rho_{0\downarrow}$ 的变化,可以用磁长程序参量[方程(3-39)]写成为

· p. 290 ·

$$\rho_{0\uparrow} = \rho_{\infty\uparrow}(1 - M) \qquad (3\text{-}64)$$

这里 $\rho_{\infty\uparrow}$ = 常数$_{\uparrow}S(S+1)$。

以 Bragg-Williams 理论,可以从等效(单格点)分子场近似中,推出 M 随温度变化的初步概念,导致图 3-28 所示形式铁磁体的 ρ_0 随 T 变化关系。

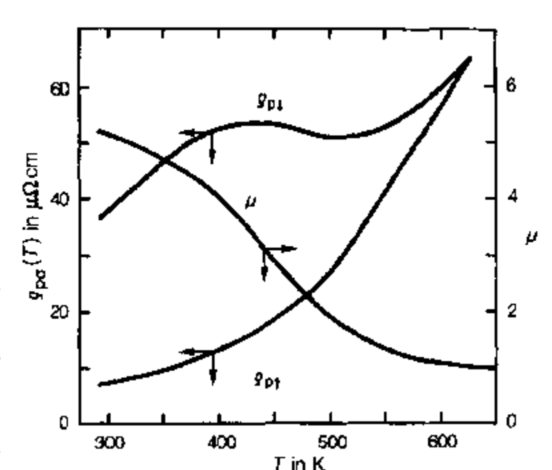


图 3-27 纯 Ni 的自旋向上和自旋向下电阻率和系数 $\mu = \rho_{p\downarrow}(T)/\rho_{p\uparrow}(T)$ 的温度依赖关系(摘自 Rossiter,1987;使用 Kaul 的数据,1977)

像长程原子有序(见图 3-23)情况一样,长程反铁磁有序可能在超晶格 Brillouin 区边界引起新的能隙,这将限制这个特性,正好在 T_N 之下增加 ρ_{TOT}(例如见 Miwa,1962,1963;Elliott 和 Wedgwood,1963;Ausloos,1976)。Meaden(1965)和薛定谔(1983)给出的实验数据表明:在观测到的各类情况中,有有意义的变化。也许能够做的最可靠的推广是:在磁相变温度下,ρ_{TOT} 的梯度通常有变化。再一次以原子情况类推,期望在 T_c 或 T_N 附近,短程磁关联起重要作用(Rossiter 和 Wells,1971)。然后电阻率的相应表达式是方程(3-55),同时用 m_i 代替 α_i[见方程(3-40)]和 $w_A(\boldsymbol{q}) - w_B(\boldsymbol{q})$ = 常数(假设 δ 函数散射势)。

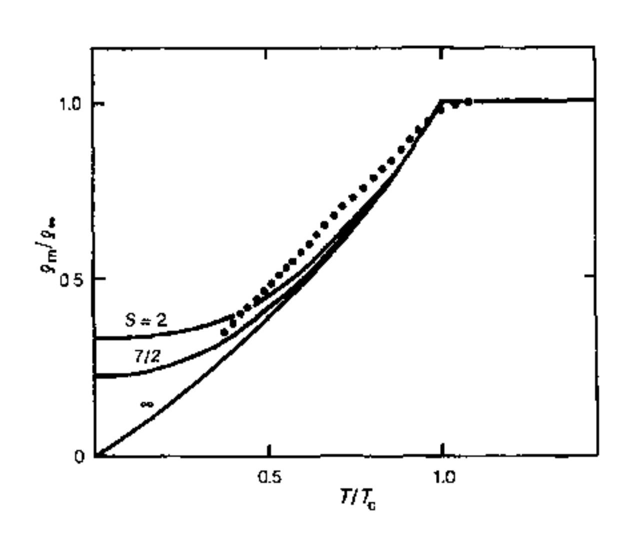


图 3-28 由分子场近似给出的,在 $S=2$,$S=7/2$ 和 $S=\infty$ 时,作为约化温度 T/T_c 函数的对剩余电阻率的约化磁贡献。点是 Gd 的用声子散射贡献修正的实验数据(摘自 de Gennes 和 Friedel,1958)

例如像图 3-26 所给出的那样,加杂质到磁基质中,将为每一个子带带来虚束缚态。在比较浓缩的合金中,因为很可能对 ρ_{TOT} 的所有贡献都是相互依赖的,情况变得相当复杂。试图解释这种情况的理论是相当复杂的,因为它们必须说明所考虑合金的带结构。用相干势

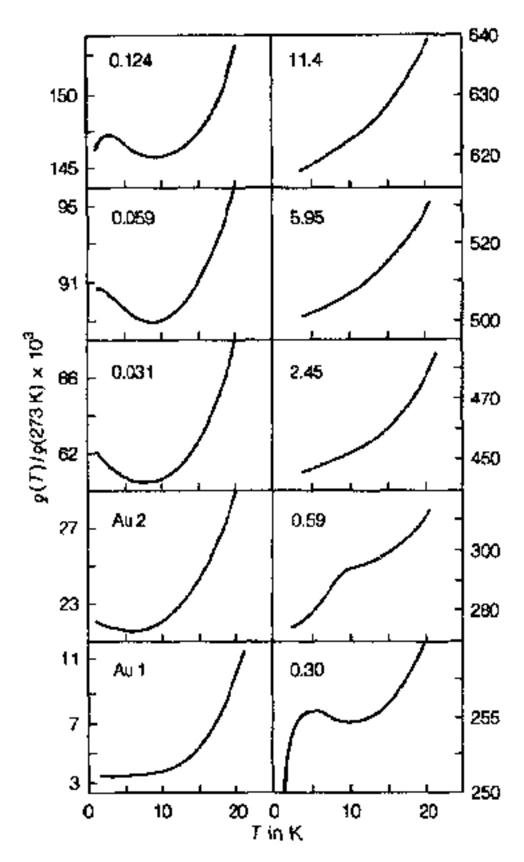


图 3-29　在 20K 之下,作为温度函数的 Au 和 Au-Mn 合金的约化电阻率。每条曲线上的数字给出了 Mn 溶质的原子百分比(摘自 Meaden,1965)

近似已经获得了 Ni-Fe(Akai,1977),Ni-Cu(Brouers 等,1973),Ni-Co(Muth 和 Christoph,1981),Ni-Mn(Muth,1983a),Ni-Cr,Ni-Mo,Ni-W,Ni-Ru,Ni-V(Muth,1983b)的一些结果。

· p. 291 ·

正好在 T_c 之上的铁磁材料中,或者在低温下近磁金属中,将有涨落,此时在长于传导电子特征弛豫时间 $\tau(\sim10^{-14}s)$的时间内,在一些小的区域内自旋是取向一致的。在近磁合金中,这种局部区域的磁取向一致也可以是与强磁杂质和成分涨落(或者淀积物)有关。磁团电阻率的计算通常仿效原子团。可是这里,在团内磁有序程度和团的大小都可以随温度改变,导致了大量的可能状态。

例如 Pd 是近磁的,在低温下涨落将传导电子散射到铁磁态,被认为促成了在电阻率中观测到强 T^2 依赖关系。如果加进像 Ni 这样的磁杂质,它提高这些涨落,引起 T^2 项系数大的增加。例如当 Cr 杂质在 Pd 中或者 Fe 在 Cu 中(著名的 Kondo 系统之一),观测到不同的特性。观测到的电阻率随着温度增加而减小,通过一个极小值,然后随着声子散射成为主要的而增大(例如见图 3-29)。随着温度增加,初始时电阻率是增大还是减小,取决于基质和杂质的电子结构(Rivier 和 Zitkova,1971)。表 3-8 给出了各类情况的总结。

铁磁和反铁磁相互作用的竞争可以引起非晶自旋结构,即自旋玻璃。在低温下,$T^{3/2}$ 行为归因于来自长波长自旋波量子模(Rivier 和 Adkins,1975)、阻尼铁磁模(Fischer,1979)和离散元激发(Campbell 等,1982)的散射。图 3-30 给出了这种特性。可是有时也观测到 T^2 行为,假定这是由于较高温下无规自旋反转。在许多这样的系统中,自旋涨落的作用也是重要的,导致了低温电阻率极小和极大(Schilling 等,1976)。

3.5.3　附加例子:非晶合金

非晶合金展显了大量的特性(例如见 Mizutani,1983;Naugle,1984)。图 3-31 和图 3-32 给出了一些实验结果。

· p. 292 ·

在许多近自由电子材料中,通过在方程(3-44)中替代适当的静态或动态结构因子,然后利用方程(3-42)可以计算电阻率。可是如果 $l\sim$ 晶格间距,这个衍射方法无效,这是因为已不再可以清楚地定义电子波包和相关波矢 $\boldsymbol{k}$,于是人们将指望局域的(不是扩展的)能态模型,这是更加现实的。转变该发生在 $\rho_{TOT}\approx100-160\mu\Omega\cdot cm$ 处(相同的陈述用在高

表 3-8 在一些合金系统中杂质态的性质。"Anderson"溶质产生电阻率极小值，而"Wolff"溶质展现 T^2 行为(Rossiter，1987)

Solvent	Solute	
	Anderson	Wolff
Al	Cr	
	Mn	
Zn	Mn	
	Fe	
Cu	Ti	
	V?	
	Cr	
	Mn	
	Fe	
	Co	
	Ni(concentrated)	
Rh	Cr	Mn
		Fe
		Co
		Ni
Pd	V	Mn?
	Cr	Fe
	Mo	Co
	Ru	Ni
	Rh	
	Ag(concentrated)	
	Pt(concentrated)	
	Au(concentrated)	
	U	
	Np	
Au	Ti	
	V	
	Cr	
	Mn	
	Fe	
	Co	
	Ni	

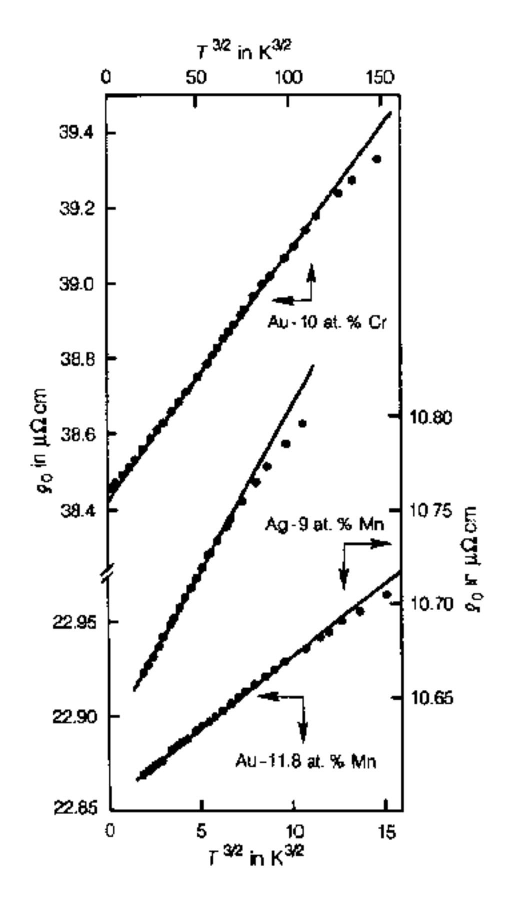


图 3-30 Au-Cr，Au-Mn 和 Ag-Mn 作为 $T^{3/2}$ 函数的电阻率(被声子散射修正)(摘自 Rossiter，1987；使用 Ford 和 Mydosh 的数据，1974)

电阻晶状材料，例如见 Rossiter，1987)。然而此模型可以应用的地方，它能解释观测到的电阻率正和负温度系数。特别在图 3-33 中，给出了在两个不同温度下，结构因子的图解表示。

· p. 293 ·

方程(3-42)给出的电阻率被 q^3 项重加权,有利于 $q=2k_F$ 区域。这样对于曲线图上用 $2k_F(1)$ 表示的系统,其电阻率将随温度的增加而增加,而用 $2k_F(2)$ 表示的将是负 $d\rho/dT$。从这简单的论证中,期望由 $2k_F$ 相对于结构破碎峰值 q_p 的位置,来确定特性。实际上已观测到这样的关联,如图 3-34 所说明的那样。

正好在低于 Θ_D 的温度下,出现两个竞争效应。声子散射趋向于 $+T^2$,而静态结构因子被德拜-Waller 因子 $\exp(-2M)$ 所修改(例如见 Meisel 和 Cote,1983),其重要性依赖于 ρ_0 的大小。在低温下,$M\alpha T^2$,于是在 $+T^2$ 声子项和 $-T^2$-德拜-Waller 项之间有一个直接的竞争。如果 ρ_0 是小量,声子项是主要的,于是给出一个总的 $+T^2$ 依赖关系,而如果 ρ_0 是大量,$-T^2$ 依赖关系占优势。

· p. 294 ·

铁和镍基铁磁非晶合金的电阻率,在温度低于 $\sim T_c/2$ 时,趋向于随 $T^{3/2}$ 变

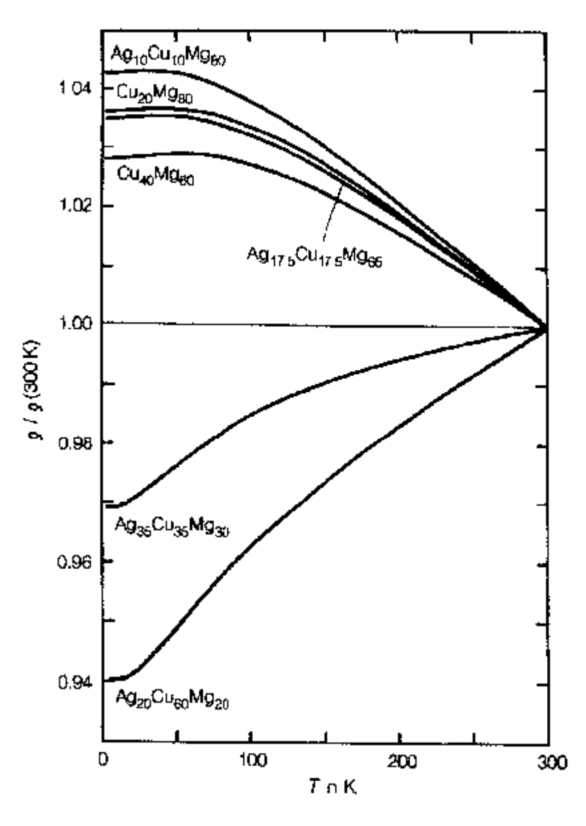


图 3-31 非晶$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Mg_x$ 合金的电阻率温度关系(摘自 Rossiter,1987;使用 Mizutani 和 Yoshino 的数据,1984)

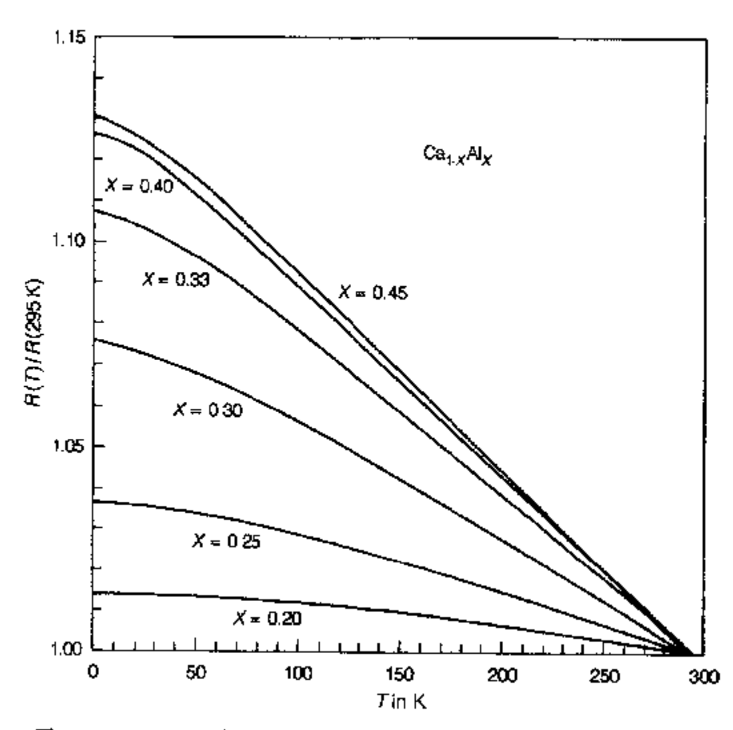


图 3-32 $Ca_{1-x}Al_x$ 金属玻璃的电阻率温度依赖关系(摘自 Naugle,1984)

化，然后随 T^2 变化直到 T_c。前者起因于自旋波散射，在比较高的温度时，自旋波坍塌成无规自旋反转状态，引起 T^2 变化关系。图 3-35 给出了一些典型的结果。

• p. 295 •

最后像图 3-36 所示的那样，在低温下许多非晶金属显示了电阻率极小。这个特性看来不依赖于材料是否是顺磁还是铁磁，并且对成分也不敏感，暗示它是无序晶格的基本特性，而不是某一具体的涨落效应。对这个效应的进一步讨论，建议读者参照 Cochrane 和 Strom-Olsen(1977)和 Thomas(1984)的工作。

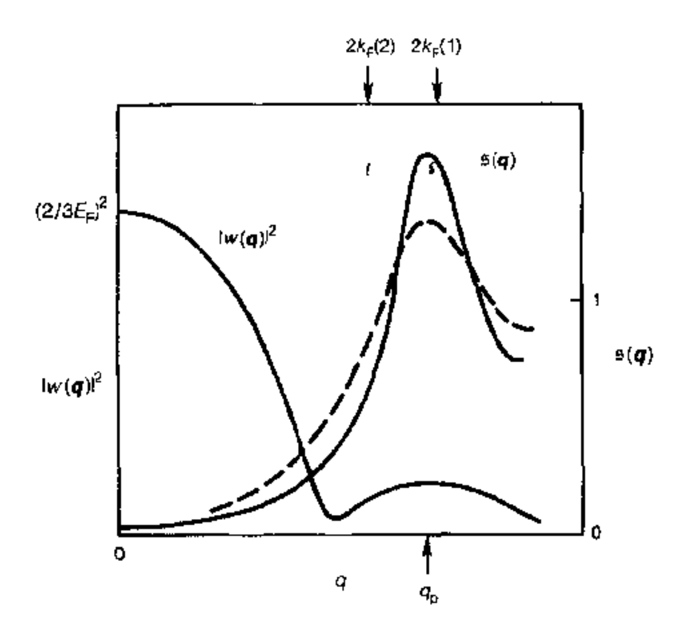


图 3-33 出现在电阻率积分的被积函数中因子 $|w(q)|^2$ 和 $S(q)$ 的图解表示。实线表示在温度 T_1 的结构因子 $S(q)$，而虚线表示的是 $T_2>T_1$（摘自 Rossiter，1987）

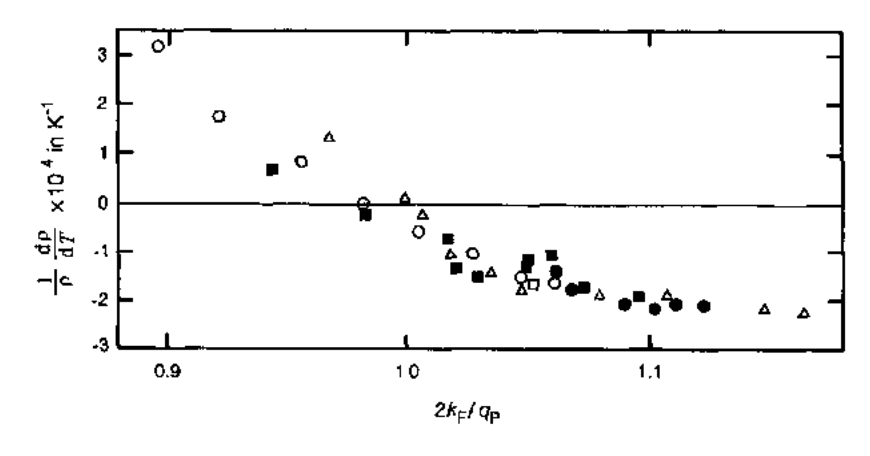


图 3-34 一些简单金属玻璃的作为 $2k_F/q_P$ 函数的 $d\rho/dT$：○，Ag-Cu-Mg；△，Ag-Cu-Al；■，Ag-Cu-Ge；●，Mg-Zn；□，Mg-Cu（摘自 Rossiter，1987；使用 Mizutani 的数据，1983）

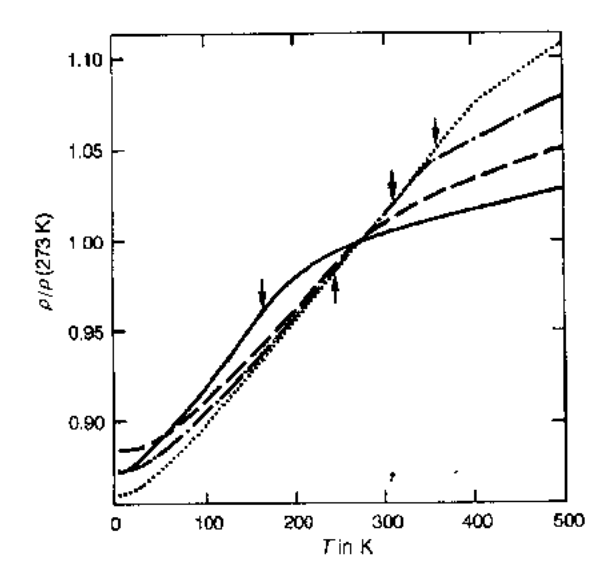


图 3-35 若干 $Fe_xNi_{80-x}B_{19}Si$ 金属玻璃的电阻率温度依赖关系：实线，$x=10$；虚线，$x=13$；点虚线，$x=16$；点线，$x=20$。箭号标明 Curie 点（摘自 Rossiter，1987；使用 Bohnke 和 Rosenberg 的数据，1980）

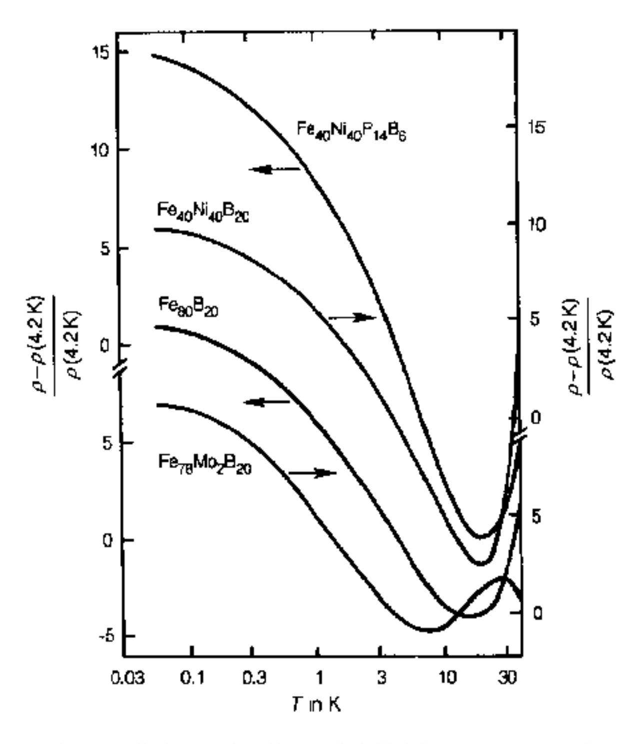


图 3-36 作为温度的函数归一化电阻率$[\rho(T)-\rho(4.2K)]/\rho(4.2K)$。为了明了，较低的二条曲线已经垂直位移（摘自 Rossiter，1987；使用 Cochrane 数据，1978）

3.6 磁阻(MR)：横向的(T-)和纵向的(L-)

有两个分开的磁阻(MR)：横向的(T-MR)，这里外加的磁场垂直于电流方向；和纵向的(L-MR)，这里的外加场平行于电流。

3.6.1 Kohler 规则

如果自由电子金属的球费米面上电子都是以单弛豫时间 τ 散射，那么像已经在 3.2.3 节表明的那样，T-MR 和 L-MR 都是零。发生这件事是因为：由霍尔电压 V_y 对任何给定电子产生的平均力 eE_y 恰好抵消了作用在同一电子上的 Lorentz 力 $e\langle v_x\rangle B_z$。这里 B_z 是指向 z 方向的外加磁场，$\langle v_x\rangle$ 是 x 方向上平均电子漂移速度。如果电子占据比较复杂的 FS，在 FS 的不同部分上，电子具有不同的有效质量 m^* 和不同的弛豫时间，那么单霍尔场不能同时抵消由不同电子感受到的不同 Lorentz 力，于是非零 T-MR 和 L-MR 都出现了。

• p. 297 •

如果在这样比较复杂的费米面上，电子散射仍然可以由单弛豫时间来近似，那么 MR 只是 3.4 节定义的无量纲量 $\omega_c\tau$ 的函数，而且当 MR 作为 $\omega_c\tau$ 的函数划曲线时，给定金属的数据该落到单个曲线上。这个特性称之为 Kohler 规则，而且实验上发现：在比刚描述的稍微更一般的条件下，也是成立的。图 3-37 给出了：在温度区间 2K 至 20K 的铟多晶样品 T-MR 中，怎样应用 Kohler 规则。图 3-38 和图 3-39 分别给出了种种多晶金属的 T-MR 和 L-MR 的类似曲线。在这些图中横坐标的标度是正比与 $\omega_c\tau$。

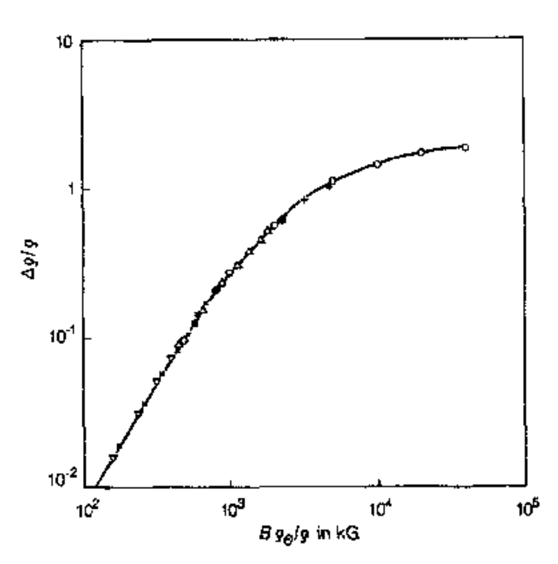


图 3-37 横向磁场中多晶铟的磁阻，显示出与 Kohler 规则一致。一些受边界散射影响的点已被除出
▽，In1：14K，$\rho/\rho(273\text{K})=0.024$；×，In△6：20K，$\rho/\rho(273\text{K})=0.023$；△，In6：14K，$\rho/\rho(273\text{K})=0.0086$；+，In△6：4.2K，$\rho/\rho(273\text{K})=0.0012$；○，In2：4.2K，$\rho/\rho(273\text{K})=0.00007$；●，In2：2K，$\rho/\rho(273\text{K})=0.00003$；
(摘自 Olsem，1962)

3.6.2 低磁场($\omega_c\tau\ll 1$)

在非常低的场下，MR 的一般理论预言：随 B^2 增加的 MR 与费米面的拓扑结构以及样品是否是单晶还是多晶无关。这种形式自动满足 Onsager 关系的要求，即 MR 必须是 $\boldsymbol{B}$ 的偶数。图 3-37 和 3-38 在低场区域，给出了近似 B^2 变化的例子。

3.6.3 高磁场($\omega_c\tau\gg 1$)

在单晶样品中，对于所有 FS 拓扑结构，以及不仅对于补偿的($N_e=N_h$)而且对于非补偿的($N_e\neq N_h$)金属，高场 L-MR 是与 B 无关的("饱和")。相反 T-MR 既可以是与 B 无

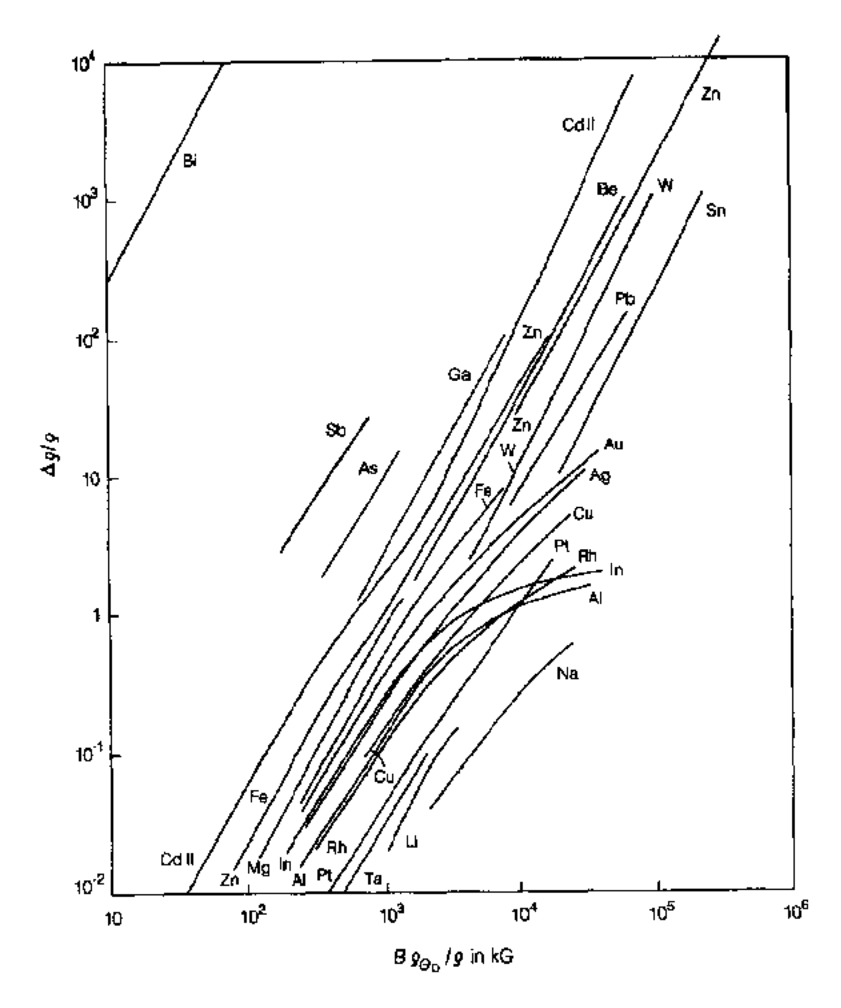


图 3-38　多晶金属横向磁阻的约化 Kohler 曲线图。$\Delta\rho/\rho$ 是相对于 $B\rho_{\Theta_D}/\rho$ 绘图的，这里 ρ 是零场电阻率，ρ_{Θ_D}是 $T=\Theta_D$ 时零场电阻率(摘自 Olsen，1962)

关，又或是随 B^2 变化，这取决于 FS 的拓扑结构和 **B** 相对于晶轴的取向；在表 3-1 中列出了容许的选择。

• p. 298 •

对于没有开放轨道的非补偿金属(见 3.4.3 节)，当 $\omega_c\tau\gg1$ 时，对于所有方向的 **B**，*T-MR*"饱和"。如果费米面含有开放轨道，那么当在垂直于 **B** 的平面上没有开放轨道时，*T-MR* 饱和，当有一个带的开放轨道在垂直于 **B** 的平面上，*T-MR* 随 B^2 增加，当有两个垂直开放轨道在垂直于 **B** 的平面上，*T-MR* 又饱和。在图 3-40(a)说明了非补偿金属间化合物 Au Ga_2 对于不同场方向饱和以及 B^2 变化关系，这个化合物可以被制造成高有序状态，从而容许达到高场条件。在图 3-40(b)中给出了特殊的依赖于场方向的关系。

对于没有开放轨道或者有一个带开放轨道的补偿金属，*T-MR* 正比于 B^2，而与场取向无关，惟一例外是当 **k** 空间中开放轨道方向严格是电流在样品中的流动方向时，*T-MR* 饱和。在图 3-41 中说明了 Pb，Cd 和 W 等补偿金属 B^2 特性。

最后在含有开放轨道的多晶样品中，通过平均在不同轨道上 B^0 和 B^2 特性，可以得出近似线性的 *T-MR*。图 3-42 显示了多晶 Au 的 *T-MR* 在高场时，随 *B* 近似线性变化。

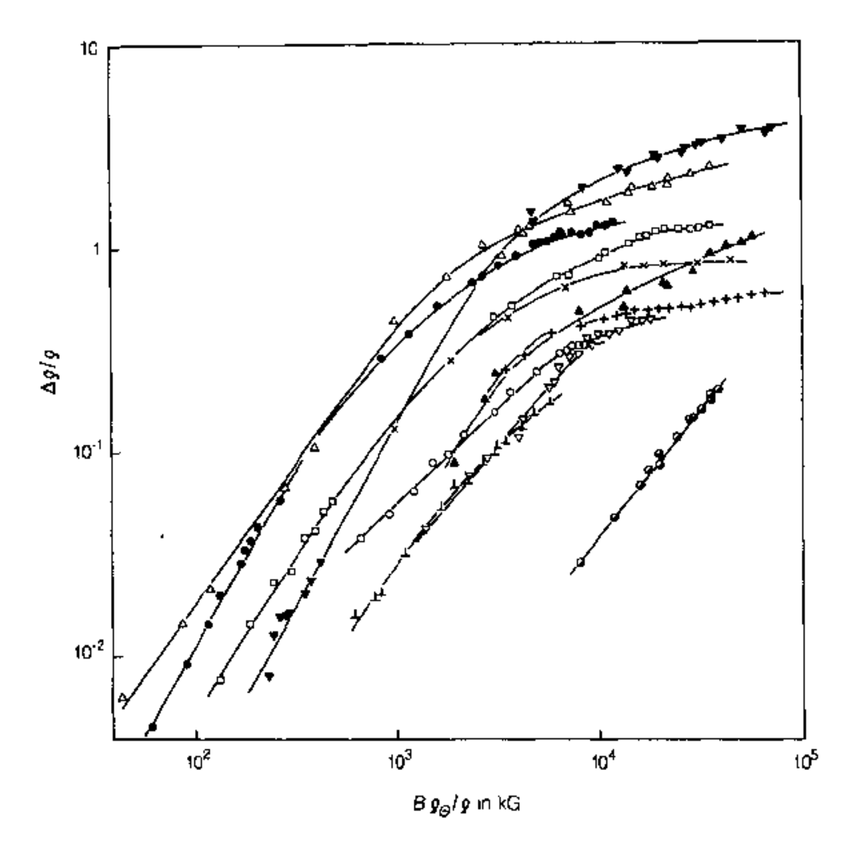


图 3-39　在纵向场中多晶金属的磁阻。ρ 是在观测温度下零场电阻率，ρ_Θ 是在 $T=\Theta_D$ 时值。测量是在直到 200,000 gauss 的场下进行的

◐Li，$\Theta_D=430K$；＋Al，$\Theta_D=410K$；▼Sn，$\Theta_D=160K$；○Ni，$\Theta_D=410K$；□Ag，$\Theta_D=220K$；×In，$\Theta_D=100K$；▲Pb，$\Theta_D=90K$；▽Pt，$\Theta_D=240K$；●Au，$\Theta_D=320K$；△Zn，$\Theta_D=240K$；⊥Fe，$\Theta_D=355K$（摘自 Olsen，1962）

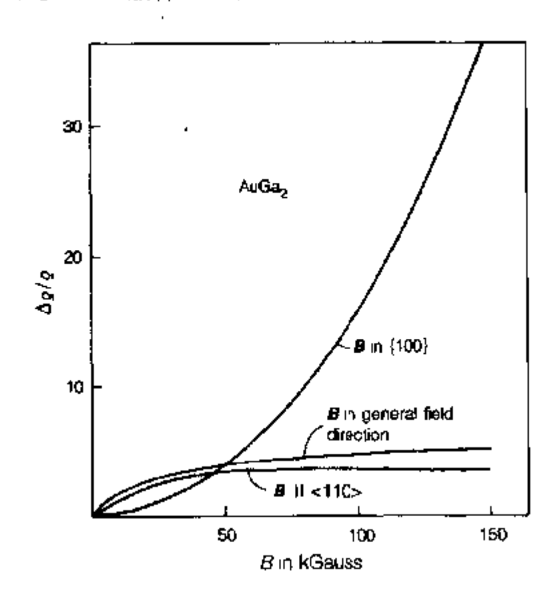


图 3-40(a)　对于种种 $\boldsymbol{B}$ 方向 $AuGa_2$ 的作为 B 的函数 $\Delta\rho/\rho$（摘自 Longo 等，1969）

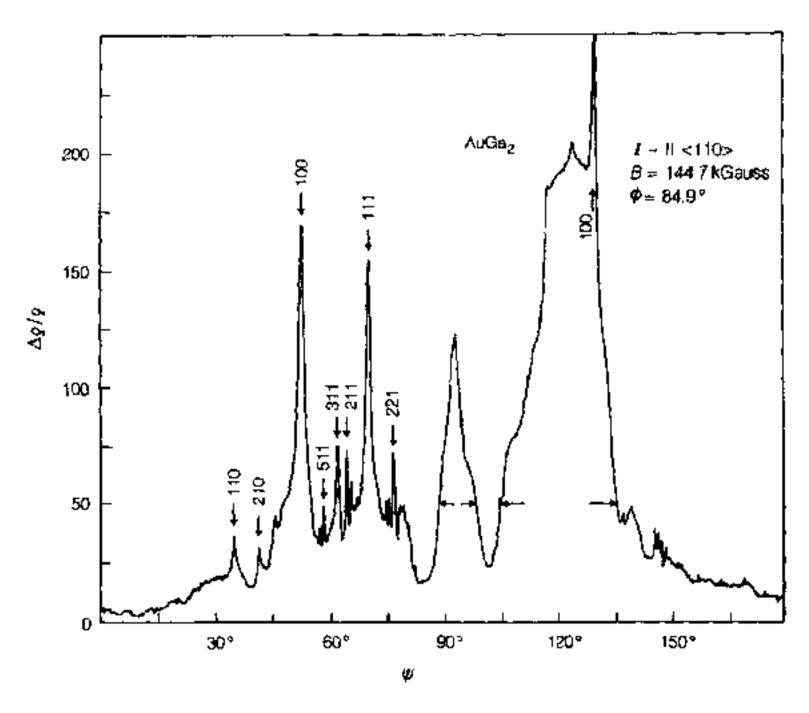


图 3-40(b) 对于具有 $\rho(300K)/\rho(4K)=904$ 的(110)取向的晶体，作为磁场方向 ψ 的函数 $\Delta\rho/\rho$(摘自 Longo 等，1960)

• p. 300 •

3.6.4 附加例子

与理想的偏差：对于完全均匀的样品，在电流密度是均匀地通过样品截面的，而且沿着样品长度方向磁场是均匀的，那么刚给出的分析是严格的。如果微小地改变电流密度，例如通过样品中或其表面上的缺陷，或者通过非均匀的磁场，*T-MR* 可以变成与 B 是线性的。在图 3-43 中说明了体和面缺陷的这种特性。

量子振荡：在低温和高磁场下，量子振荡(称为 Shubnikov-de Hass 振荡)已见于高纯金属的单晶体中，如图 3-44 所说明的那样。这些振荡的周期是由垂直于 $\boldsymbol{B}$ 方向的费米面横切面积所确定。

尺寸效应：如果横向 $\boldsymbol{B}$ 是定向在高纯金属薄片平面上，那么 Sondheimer 振荡出现在 *T-MR* 中，像图 3-45 所说明的那样。这些振荡的周期由平均电子费米动量确定。如果 $\boldsymbol{B}$ 的方向沿着细金属线的轴，那么导致 *L-MR* 首先随着 $\boldsymbol{B}$ 的增加而稍微增加，然后减小，如图 3-46 所示。当电子的回旋轨道大小与线半径可比较时，减小开始；之后增加场就减少到达线表面的电子数，因而减小表面散射对 ρ 的贡献。

铁磁体：铁磁体的 *MR* 可以是复杂且不规则的。例如图 3-47 表明 Ni 的 *T-MR* 初始值是负的，而 *L-MR* 的初始值则是正的。当场足够高时，使全部磁畴取向都平行于场，可能主要是由于磁致伸缩效应，*T-MR* 和 *L-MR* 都随场增加而减小(例如见 Chikazumi，1964)。

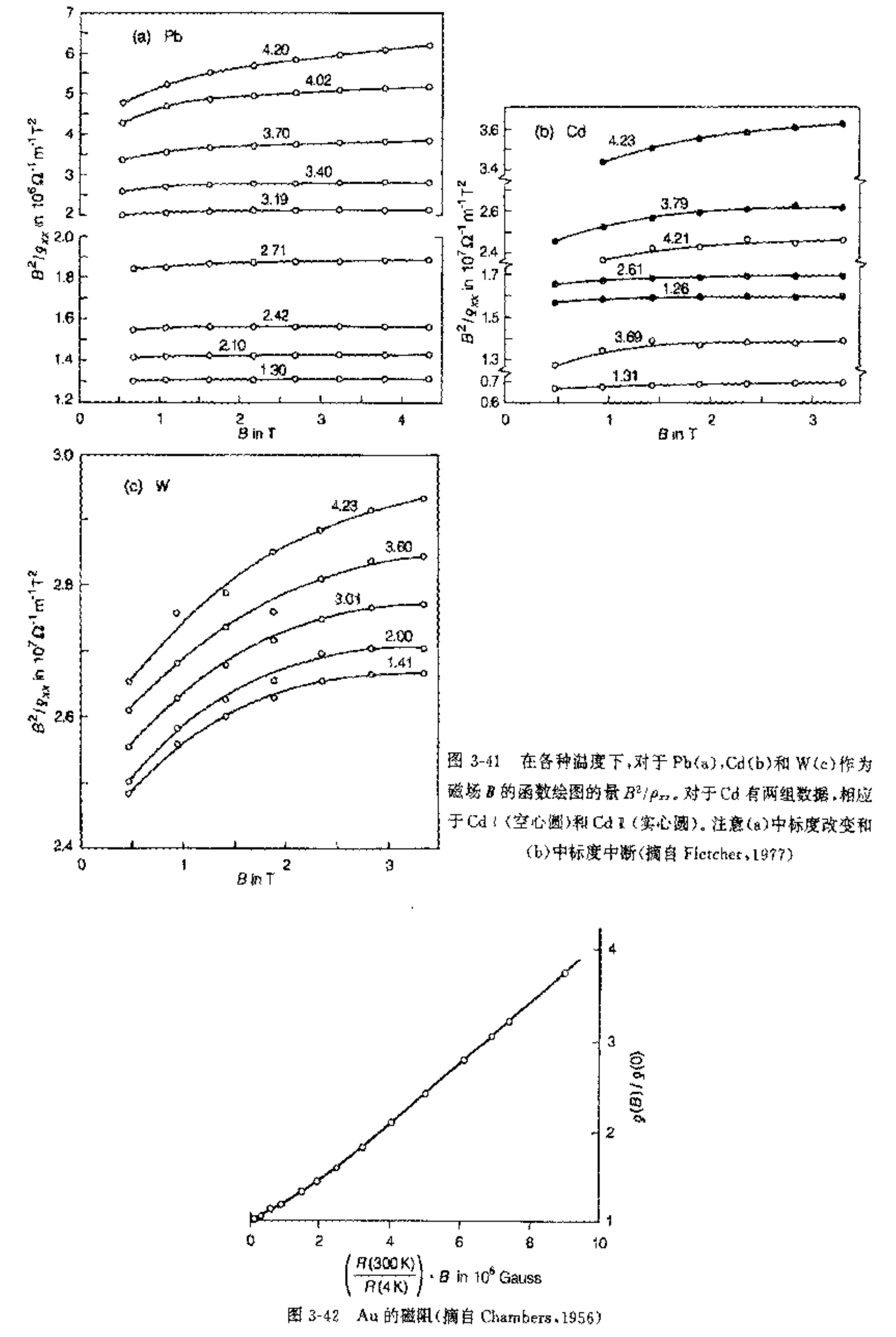


图 3-41　在各种温度下，对于 Pb(a)，Cd(b)和 W(c)作为磁场 B 的函数绘图的量 B^2/ρ_{xx}。对于 Cd 有两组数据，相应于 Cd Ⅰ(空心圆)和 Cd Ⅱ(实心圆)。注意(a)中标度改变和(b)中标度中断(摘自 Fletcher，1977)

图 3-42　Au 的磁阻(摘自 Chambers，1956)

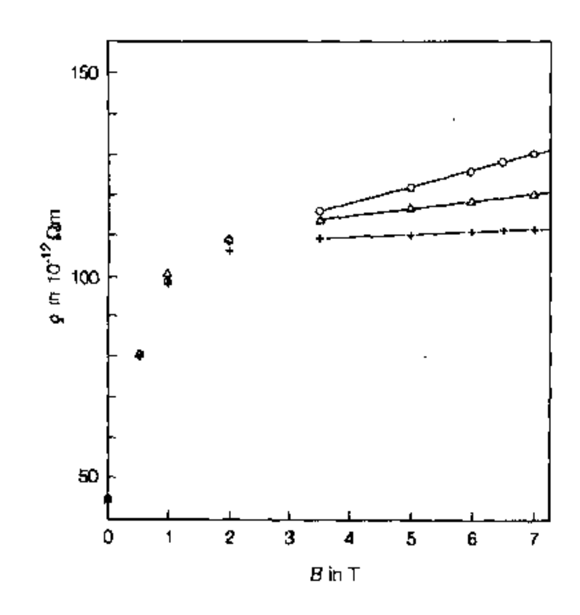


图 3-43(a) 作为磁场 B 的函数电阻率 ρ，对应的样品是：没有宏观空隙的样品(十字形)，相同样品但每毫米有一个圆柱形空隙(圆)，每两毫米有一个圆柱形空隙的样品(三角形)(摘自 Beers 等，1978)

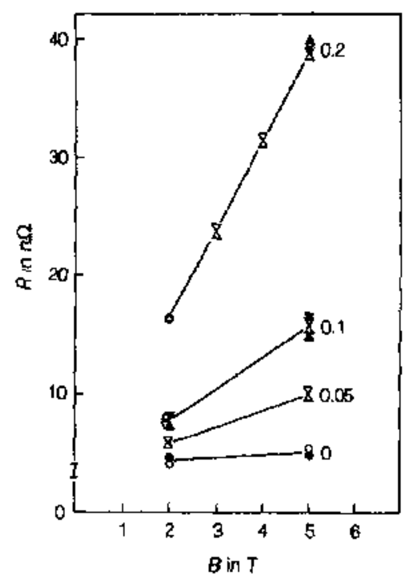


图 3-43(b) 对于具有不同深度(Δ)的三个槽和两个平台的退火 4mm 宽的样品，测量其作为场函数的电阻。标明的数字是单位为 mm 的 Δ 值。直立和倒转三角形表示场方向相反的结果。实心的和空心的符号表示在样品相反面的测量。代表平台区域数据的圆表示场反转后的平均。两个平的部分给出的结果太接近，难以在这个图上分开(摘自 Bruls 等，1985)

· p. 302 ·

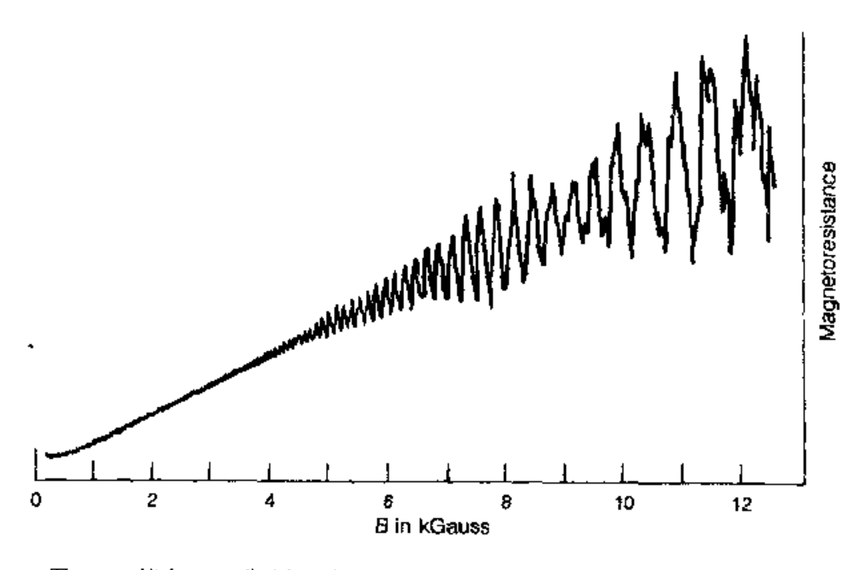


图 3-44 镓在 1.3K 作为场函数的磁阻 Shubnikov-de Hass 振荡(摘自 Ashcroft 和 Mermin，1976)

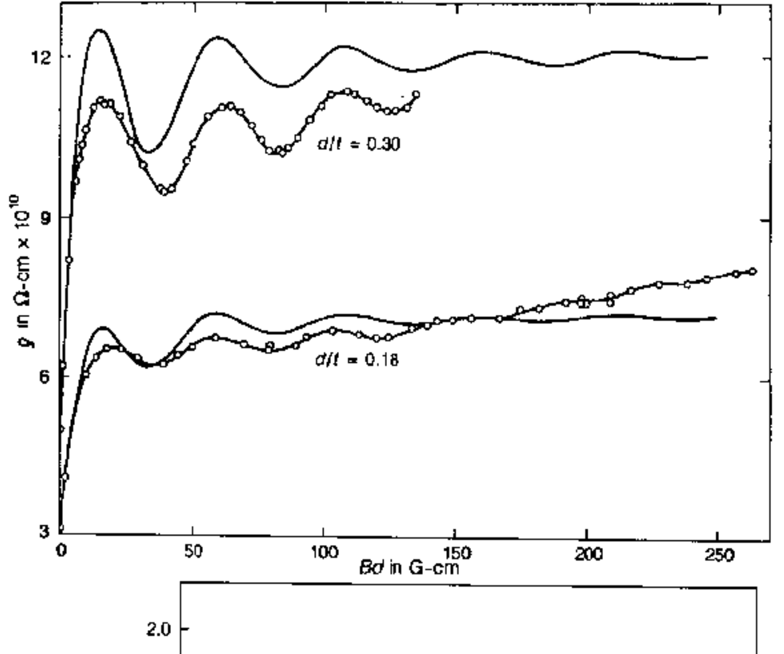


图 3-45 薄铝膜电阻率的 Sondheimer 振荡。横坐标是归一的——Bd 值以 G・cm 作单位，d 是膜厚。图中给出的是两个膜样品的系数 d/t。实曲线是用 Sondheimer 理论，且假设 1.33×10^{-19} g・cm/sec 的平均电子费米动量之后，通过计算而得到的（摘自 Blatt，1968；使用 Forsvoll 和 Holwech 的数据，1964）

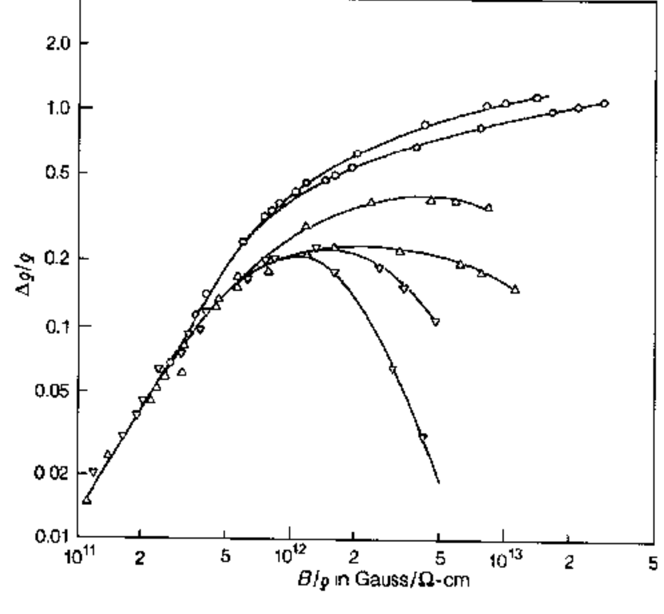


图 3-46 细铟线的纵向磁阻。○In1，d = 1.48mm；△In3，d = 0.282mm；▽In5，d = 0.094mm（摘自 Blatt，1968；使用 Wyder 数据，1965）

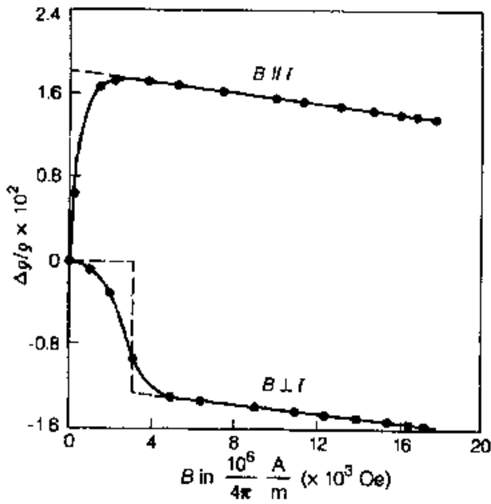


图 3-47 作为磁场的函数 Ni 电阻率变化曲线（摘自 Chikazumi，1964；使用 Englert 数据，1932）

3.7 霍尔效应，R_H

3.7.1 自由电子

金属的自由电子模型给霍尔效应中物理现象提供了最简单的图像。在宽为 W 的金属薄片上，电流密度 j_x 是 $n_e e\langle v_x\rangle$。当外加磁场 B_z 在负 z 方向上，它在电子流上产生一个力 $e\langle v_x\rangle B_z$，这个力指向 y 方向，引起电子也在这个方向上试图流动。因为样品的宽度有限，电子只能在金属薄片的边缘上堆积起来，因此在金属薄片内产生了电荷分离，导致了一个电场 E_y。当这个场产生的力正好足够大去平衡磁力，电子系统就达到动力学平衡，即

• p. 303 •

$$eE_y = e\langle v_x\rangle B_z \tag{3-65}$$

替代 $j_x=n_e e\langle v_x\rangle$进方程(3-65)的右侧，且定义 $R_H=E_y/(J_x B_z)$得出：

$$R_H = 1/n_e e \tag{3-66}$$

像在 3.2.3 节中在相似的假设下，用玻尔兹曼输运方程已经推出的一样。方程(3-66)预言：R_H 正比于电子电荷(即严格负的)，又反比于电子密度。

3.7.2 超出自由电子

表 3-9a列出了几种金属和半金属在室温下R_H值，表3-9b列出了在低温和高磁场下，几种非补偿金属(即 $N_e\neq N_h$)的 R_H 近似归一值。方程(3-66)给出了所有这些金属 R_H 的正确数量级，但很少精确给出正确的值，且有时甚至给出错误的符号。引起这些对方程(3-66)的偏离，是因为金属中不同类的电子具有不同的有效质量，且以非常不同的方式被散射，在自由电子模型中没有考虑这些问题。

3.2 节给出的玻尔兹曼方程的分析可以推广，允许在费米面的不同部分上有不同的有效质量。在两个极限：低场极限($\omega_c\tau\ll 1$)和高场极限($\omega_c\tau\gg 1$)下，考虑这个表达式是有用的。

3.7.3 低磁场

最简单的推广是双带模型，具有弛豫时间 τ_1 和 τ_2，电导率 σ_1 和 σ_2，有效质量 m_1^* 和 m_2^*，这里 τ 和 σ 是正量，但 m^* 可以是正的(电子类)，也可以是负的(空穴类)。这个模型得出(Olsen，1962)：

$$R_H = e[(\tau_1\sigma_1/m_1^*) + (\tau_2\sigma_2/m_2^*)]/(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \tag{3-67}$$

对于具有单值 τ，σ 和 m^*的自由电子费米面，因为 $\sigma=(n_e e^2\tau)/m^*$，方程(3-67)简化成方程(3-66)。可是一般情况下，R_H 的符号取决于两带之间的平衡。

3.7.4 高磁场

像表 3-1 所列的那样，在这个极限存在三种不同的情况。

(a)对于没有开放轨道的非补偿金属($N_e\neq N_h$)，R_H 取值：

表 3-9a　观测到的霍尔常数与根据自由电子理论计算出的结果相比较(Hurd,1972)

Metal	Method	Experimental R_H in 10^{-24}CGS units	Assumed carriers per atom	Calculated $-1/nec$ in 10^{-24}CGS units
Li	conv.	−1.89	1 electron	−1.48
Na	helicon	−2.619	1 electron	−2.603
	conv.	−2.3		
K	helicon	−4.946	1 electron	−4.944
	conv.	−4.7		
Rb	conv.	−5.6	1 electron	−6.04
Cu	conv.	−0.6	1 electron	−0.82
Ag	conv.	−1.0	1 electron	−1.19
Au	conv.	−0.8	1 electron	−1.18
Be	conv.	+2.7	—	—
Mg	conv.	−0.92	—	—
Al	helicon	+1.136	1 hole	+1.135
	conv.	−0.43		
In	helicon	+1.774	1 hole	+1.780
As	conv.	+50.0	—	—
Sb	conv.	−22.0	—	—
Bi	conv.	−6000.0	—	—

$$R_H = 1/(n_e - n_h)e \qquad (3\text{-}68)$$

· p. 304 ·

这是方程(3-34)或方程(3-66)的简单推广,去考虑实际金属的费米面,既可以含有电子类又可以有空穴类部分。碱金属和贵金属,$N_e=1$ 和 $N_h=0$,对于像这样的单电子金属,方程(3-68)简化成方程(3-66),表3-9b 中的数字接近 1。相反对于 Al,第二晶带表面每个原子含有≈2 个空穴,第三晶带表面每个原子含有≈1 个电子。于是在高磁场下,方程(3-68)预言 R_H 是自由电子值的 −1/3。相反在低场中,电子在散射之前,仅完成一个回旋轨道的小部分,因此大部分电子从不与 BZ 边界碰撞。那么可以忽略 BZ 边界,而且如果散射的细节是不重要的,那么方程(3-68)将简化成方程(3-66)。在 Al 中 R_H 的高场值应该是确定

表 3-9b　所选择元素在适度高场下霍尔系数(Ashcroft 和 Mermin,1976)

Metal	Valence	$-1/R_H nec$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	−0.2
Mg	2	−0.4
In	3	−0.3
Al	3	−0.3

好的，但是低场值随着主要散射子的变化而变化。图 3-48 说明了这个特性，

对于非补偿金属和具有开放轨道的补偿金属，情况更加复杂。

(b)在大部分情况，高场下 R_H 仍然是常数，但这个常数的值不仅依赖于散射细节而且费米面的细节。

(c)当开放轨道在一个以上的方向上存在时，随着 $\boldsymbol{B}$ 增加，R_H 随着$(1/B)$减小。

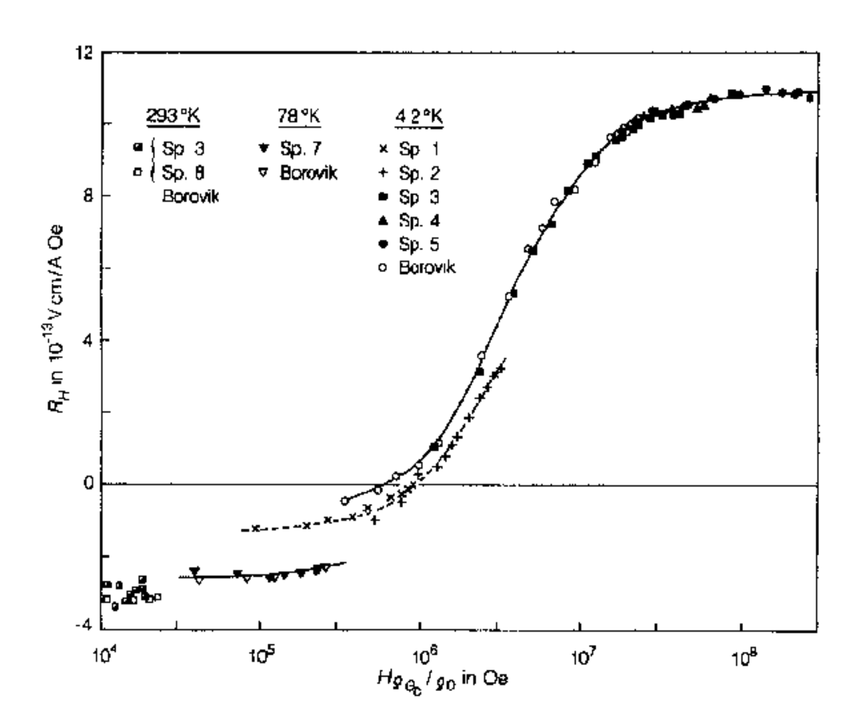


图 3-48 测量通过高场/低场转变的作为约化磁场函数铝霍尔系数。Sp1 和 Sp2 分别指 Al+0.4%原子的 Zn 和 Al+0.1%原子的 Zn。其他样品数字指各种厚度的纯 Al 样品（摘自 Hurd，1972；使用 Forsvoll 和 Holwech 的数据，1964）

3.7.5 附加例子，包括磁金属

金属和合金的 R_H 温度关系可能是相当复杂的。作为例证，图 3-49 和图 3-50 分别给出了高纯 Cu 和稀释 Cu 基合金的数据。

• p. 305 •

ρ 和 R_H 都随熔化而改变。对于简单金属，通常改变不大，像在图 3-51 中对 Li 所说明的那样。

在同一金属或合金的晶态(c)，非晶态(a)和液态(l)形式中，R_H 能显示不同的特征，像在图 3-52 对 $Mg_{0.7}Zn_{0.3}$合金所说明的那样。

虽然所有种类的量子振荡，与它们在 MR 中产生的相同条件下，发生于 R_H 中，但此时它们通常是非常小的。一个例外是半金属 Bi 中的量子尺寸效应，说明于图 3-53 中。

一个附加的现象，称之为异常霍尔效应，使得测量霍尔效应，在研究含有局域大磁矩(例如铁磁体)的金属时是重要的，由于是一附加贡献，所以称之为异常霍尔效应。图 3-54(a)图解给出了：在这样的金属中，对于作为 $\boldsymbol{B}$ 的函数霍尔电阻率(即 R_HB)，料想会怎样，图 3-54(b)说明了在铁磁和顺磁态 Tb 中所见的特性差异。通常在铁磁体中，每当电流通

过单磁畴时，甚至在零外加 **B** 中，单磁畴都有自发霍尔电阻率 $4\pi M_s R_s$。可是在初始非磁化的大块样品中，存在着许多小畴，具有指向不同方向的磁化强度。**B** 的作用引起这些畴随着 **B** 的增加而增加取向一致，这使得自发霍尔电阻率成为可见的。图 3-55 表明普通和自发霍尔电阻率有不同的温度关系。

• p. 306 •

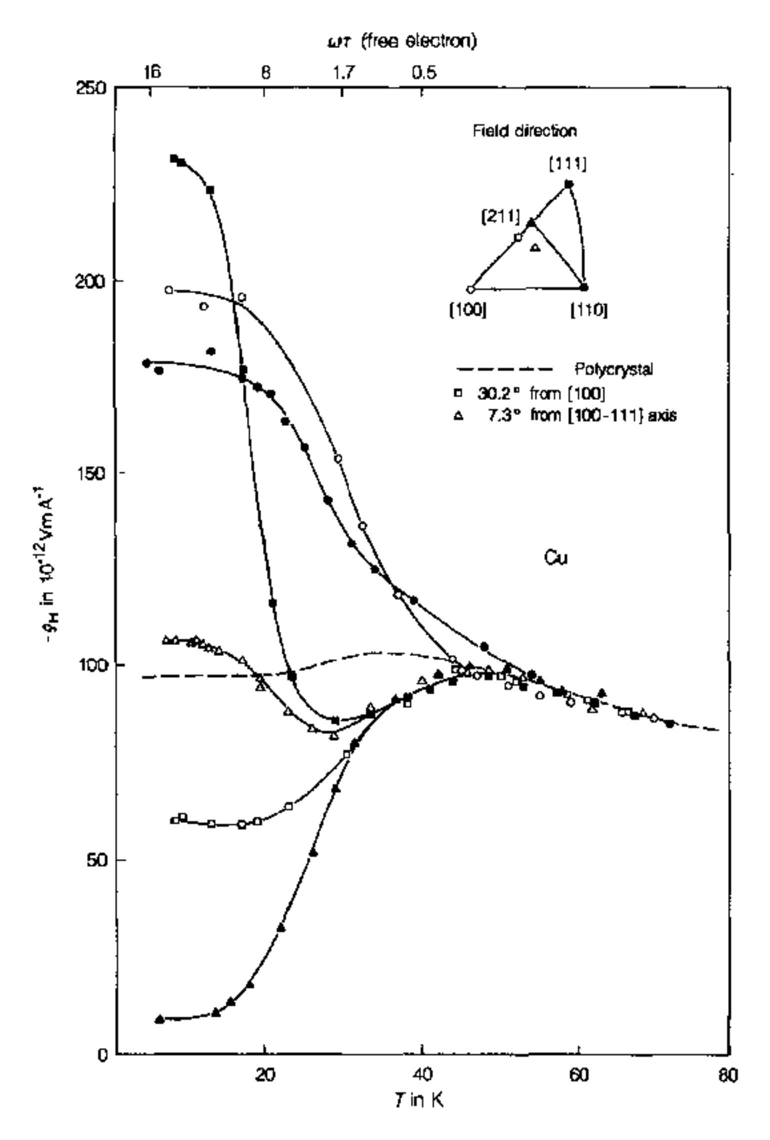


图 3-49 对于具有 $\rho(300K)/\rho(4K)=2312$ 和 **B** 沿着所标明方向的 Cu 晶体，在 15.17kG 时霍尔电阻率的温度关系(摘自 Hurd，1972；使用 Hurd 和 Alderson 的数据，1970)

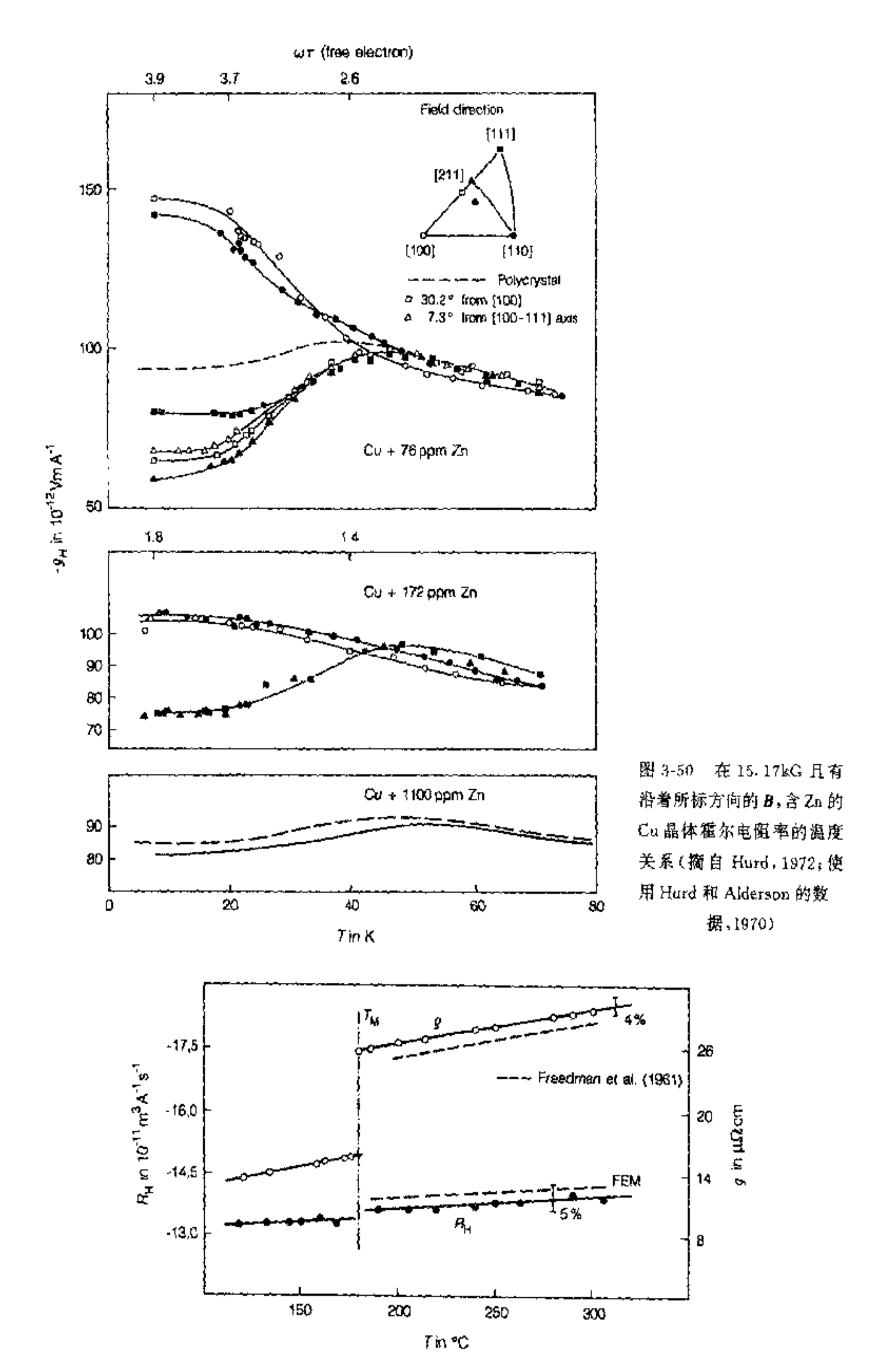


图 3-50 在 15.17kG 且有沿着所标方向的 $\boldsymbol{B}$，含 Zn 的 Cu 晶体霍尔电阻率的温度关系（摘自 Hurd，1972；使用 Hurd 和 Alderson 的数据，1970）

图 3-51 固态和液态 Li 的霍尔系数和电阻率。T_M=溶点和 FEM=自由电子值（摘自 Künzi 和 Güntherodt，1980）

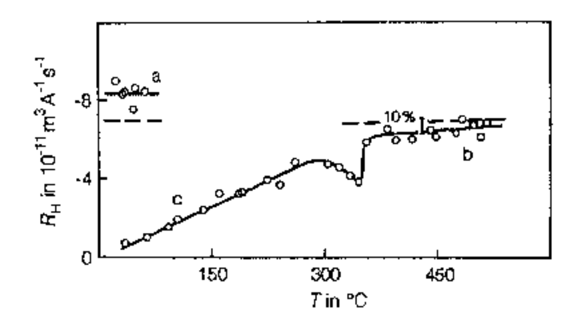


图3 52　非晶(a),液态(b)和晶状(c)$Mg_{70}Zn_{30}$合金的霍尔系数;虚线表示自由电子霍尔系数值(摘自Kunzi和Güntherodt,1980)

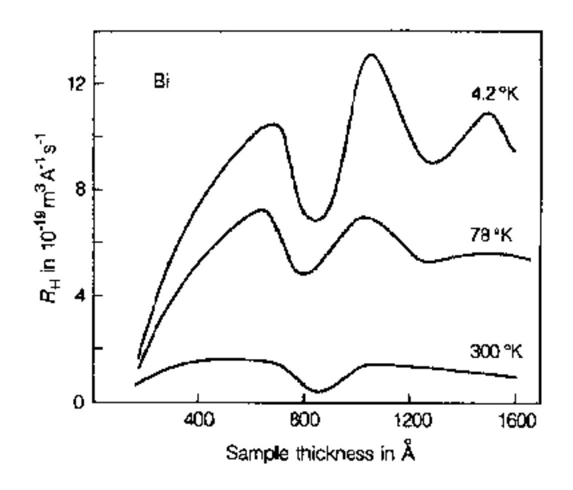


图3-53　在Bi膜的霍尔系数中量子尺寸效应(摘自Hurd,1972;使用的数据来自Ogrin等,1966)

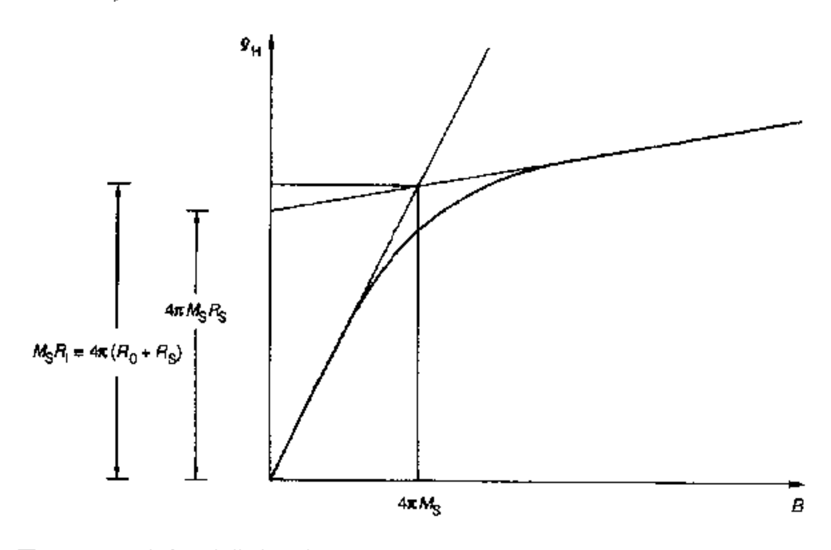


图3-54(a)　在金属中作为磁感应强度B的函数霍尔电阻率ρ_H的图解特性,显示明显的磁化作用(摘自Hurd,1972)。M_s是自发磁化强度,R_0和R_s分别是称之为普通和自发霍尔系数的常数

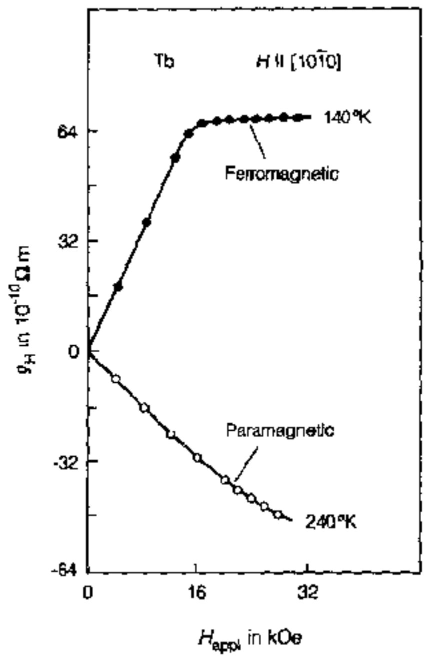


图 3-54(b) 图解顺磁和铁磁态中霍尔电阻率与外加场强的典型依赖关系(摘自 Hurd, 1972;使用的数据来自 Rhyne,1969)

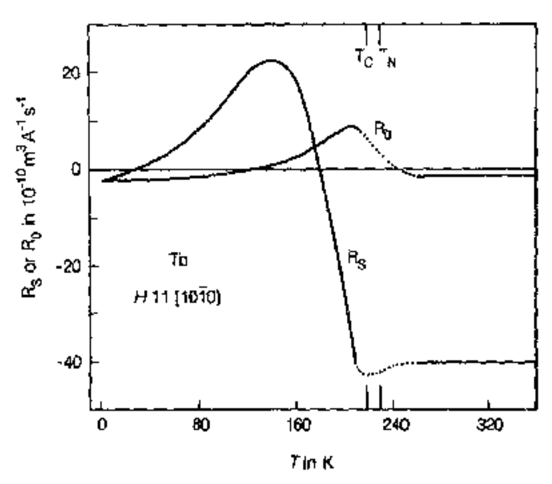


图 3-55 在 Tb 的单晶体中普通和自发霍尔系数的温度依赖关系(摘自 Hurd,1972;使用的数据来自 Rhyne,1969)

3.8 温差电动势率,S

3.8.1 在纯金属中 S 的温度关系

图 3-56 给出了几种纯金属的温差电动势率 S(比较完全的数据见 Foiles,1985)。对于每一种金属,数据可以分成两个分量(见 3.1.2 节)。第一个是 S_d,与 T 近似是线性的,用虚线表示。第二个是 S_g,正好在室温下通过一个极大值。

3.8.2 S_d 和 S_g 的粗略推导

由于存在温度梯度$\nabla_r T$,引起电子和声子都从金属的热端流向冷端。在每一种情况中,定义一个与这流动有关,作用在电子上的有效"每单位体积力":

$$F_{flow} = dU/dx = (dU/dT)(dT/dx) = C(dT/dx) \tag{3-69}$$

这里 U 和 C 分别是每单位体积能量密度和热容量。在 3.1 节,我们注意到 S 是在无净流流动的条件下测量的。这意味着被方程(3-69)的力所"推"的电子,一定在样品的一端堆积起来,从而产生一个反对进一步电子流动的电场 E。由于这个场作用在电子系统上,每单位体积的力一定是

· p. 308 ·

$$F_E = n_e eE \tag{3-70}$$

对只有电子流,记录 $C=C_e$,又让方程(3-69)和(3-70)的力相等给出:

$$S_d = E/(dT/dx) \sim C_e/n_e e = \pi^2(k_B/e)(k_B T/\epsilon_F) \tag{3-71}$$

这里 k_B 是玻尔兹曼常量，ϵ_F 是费米能量。方程(3-71)预言 S_d 该随着 T 线性增加。对于一典型的 $\epsilon_F \approx 1\text{eV}$，在方程(3-71)中的系数是 $\sim 10^{-8}\text{V/K}^2$，导出室温下 S_d 的值 $\sim 1\mu\text{V/K}^2$。

对于声子流，我们开始假设声子只与电子碰撞，因此驱动电子跟着它们运动。像上文一样，然后我们发现：

$$S_g = E/(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x) \sim C_g/n_e e \quad (3\text{-}72)$$

除了一个 1/3 因子以外，这是自由电子与德拜声子仅通过正常散射过程而相互作用的正确项。

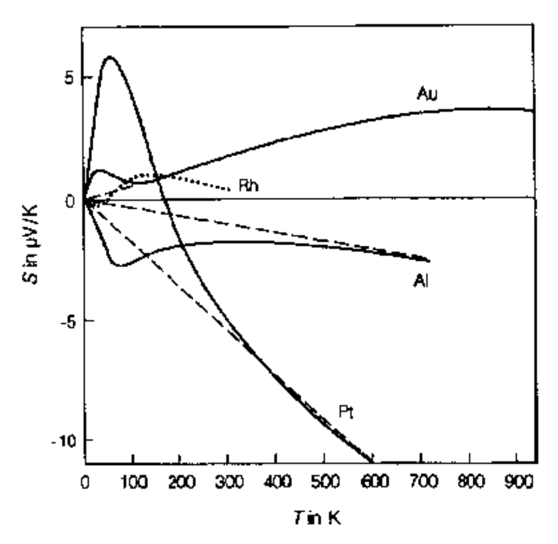


图 3-56 金属金(Au)、铝(Al)、铂(Pt)(实线)和铑(Rh)(点线)作为温度的函数温差电动势率 S。对于 Pt，Al 和 Au，在实线和虚线之间的差表示声子拖曳分量 S_g 的量值（摘自 Bass，1982a）

• p. 309 •

因为声子也被其他的声子、杂质等散射，方程(3-72)必须乘以一个因子 α，这是声子-电子散射几率（仅是驱动电子跟着声子运动的散射）与总散射几率（包括电子-声子散射）的比。记录声子-电子散射几率反比于一个弛豫时间 τ_{pe}，所有其他类型的散射几率反比于另一个 τ_{p0}，给出：

$$S_g \sim (C_g/n_e e)\alpha \sim (C_g/n_e e)[\tau_{p0}/(\tau_{p0} + \tau_{pe})] \quad (3\text{-}73)$$

在温度低于德拜温度 Θ_D 时（即 $T \ll \Theta_D$）：声子-电子散射是主要的，τ_{pe} 小于 τ_{p0}，于是 τ 的比抵消。这让 $S_g = C_g/n_e e$，因此 $S_g = (12\pi^4/5)(k_B/e)(T/\Theta_D)^3$。当 $T > \Theta_D$，C_g 成为常数，是经典值 $3nk_B$，这里 n 是在金属中单位体积内原子数。τ_{p0} 也变成与温度无关的，且小于 τ_{pe}，而 τ_{pe} 随 T^{-1} 变化。因此 S_g 随 T^{-1} 衰减。在 τ_{pe} 和 τ_{p0} 中代入适当的值，可以看出随着 T 从 $T = 0\text{K}$ 增加，方程(3-73)的 S_g 首先随 T^3 增加，然后在 $T \approx \Theta_D/5$ 时有一量级 $\sim \mu\text{V/K}^2$ 的极大值，最后随 T^{-1} 减小。

结合方程(3-71)中 S_d 与方程(3-73)中 S_g，得出 S 含有一个在室温下量级为 $\mu\text{V/K}$ 的 T 的线性项，和另一个在 $\sim \Theta_D/5$ 时有极大值，峰值量级也是 $\mu\text{V/K}$ 的项。这个结合正确地描述了图 3-56 中数据的形状和数量级。可是这个模型预言的两项都是严格负的，然而图 3-56 显示每一项既可以是负的，又可以是正的。

这个简单模型忽略了：(1)在实际 FS 上电子被实际的声子和其他散射子散射的细节；(2)“倒逆”散射过程的存在，这会引起被散射电子终止与入射声子方向相反的运动；和(3)来自高阶散射过程和来自多体效应对 S_d 的贡献。前面两项提供了改变 S_g 符号的机制，而全部三项提供了改变 S_d 符号和数量级的机制。

3.8.3 S_d 的比较详细的分析

直接应用 3.2 节所描述的玻尔兹曼输运方程，得出（例如 Barnard，1972）：

• p. 310 •

$$S_d = (\pi^2 k_B^2 T/3e\epsilon_F)[\mathrm{d}\ln\sigma(\epsilon)/\mathrm{d}\ln\epsilon]_{\epsilon_F}$$

$$= (\pi^2 k_B^2 T / 3e\epsilon_F) \cdot [\mathrm{d}\ln n_e/\mathrm{d}\ln\epsilon + \mathrm{d}\ln\tau/\mathrm{d}\ln\epsilon]_{\epsilon_F} \qquad (3\text{-}74)$$

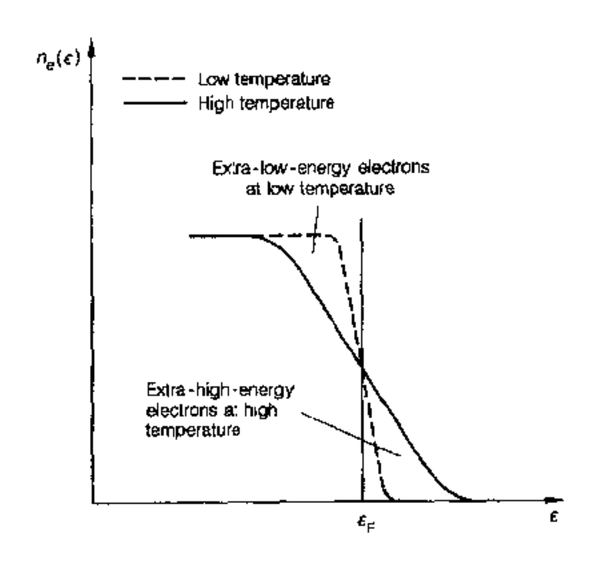


图 3-57 在两个不同的温度下，金属中费米能 ϵ_F 附近传导电子数 n_e 随能量 ε 的变化。为了简单化，在画这个图时，已经忽略了 ϵ_F 随温度小的变化(摘自 Bass，1982a)

这里 ε 是电子能量，$\sigma(\epsilon)$是与能量有关的电导率，而且在 ϵ_F 处计算导数。第二个表达式包含单弛豫时间近似。因为对于球 FS，$n_e \propto \epsilon^{3/2}$，方程(3-74)中第一项是方程(3-71)的简单推广。方程(3-74)中第二项含有在 3.8.2 节最后提到的散射效应。为了理解方程(3-74)中两项的物理起源，最简单的方法是去考查感兴趣的金属样品两端费米分布。如果 T_H 和 T_L 是一个棒高温和低温端的温度，产生的费米分布像在图 3-57 中以夸张形式所给出的那样。这个图显示了在 T_H 比在 T_L 有更多的"高能"电子(即能量高于 ϵ_F)，在 T_L 比在 T_H 有更多的"低能"电子(能量低于 ϵ_F)。这样如果在比较高的电子能量，n_e 和 τ 都比较大，每一个的能量导数将引起电子更易从金属的热端流向冷端，因此在冷端逐步建立电子过剩。这些电子将产生一个电场，这个场将增大，直到它正好抵制由于刚描述的两个"力"所引起的流动。这真正是有简单散射的球 FS 上所发生的事、于是产生正常的负 S_d。可是如果 n_e 或 τ 的能量关系与上文假设的相反，那么电子将趋向于在金属的热端堆积起来，对 S_d 产生正贡献。例如对于 n_e，在 FS 接触 BZ 边界的情况下，会发生这件事。

即使在自由电子模型中，在 S_d 中线性系数的数量级仍然随温度变化。对于电子-声子散射(在高温下这是主要的)，最简单的模型得出 $\tau \propto \epsilon^{3/2}$，但对于电子-杂质散射(在低温这是主要的)得出 $\tau \propto \epsilon^{-1/2}$。将这些与 $n_e \propto e^{3/2}$结合，我们发现 S_d 的系数从高温到低温减小了 1/3。

更一般地，在 FS 上 $\sigma(\epsilon)$是复杂积分，它依赖于从一个地方到另一个地方 $\tau(\boldsymbol{k})$怎样变化，而且不可能分开成仅仅与 n_e 和 τ 有关的项。完全计算 S_d 也必须包括来自高阶散射过程(即包含虚散射贡献的过程)的贡献和由于多体效应的修正。

加杂质到金属中通常减小 S_g 和改变 S_d 的斜率，像在图 3-58 中所说明的那样(也可以见 Foiles，1985)。S_d 斜率的改变可以通过 Nordheim-Gorter 规则来理解：

$$S_{TOT} = [\rho_p S_p + \rho_0 S_0]/\rho_{TOT} = (\rho_p/\rho_{TOT})(S_p - S_0) + S_0 \qquad (3\text{-}75)$$

通过假设杂质代表了一个附加散射子，对于这个散射子的 ρ，可以用 Matthiessen 规则[方程(3-46)]来处理，然后从方程(3-74)推出上式。

• p. 311 •

在这个方程中，S_{TOT}是总温差电动势率，S_p 是理想纯金属温度相关的温差电动势率，S_0 是杂质温差电动势率。方程(3-75)的最右边预示着 S_{TOT}对 $1/\rho_{TOT}$的绘图，是一条直线，具有斜率 $\rho_p(S_p - S_0)$和纵轴截距 S_0。图 3-59 说明了这种情况。在图 3-58 中给出的在 S_g 中的减小，通常是归因于由于杂质散射而对声子拖曳的抑制，在声子可以"拖曳"电子随它

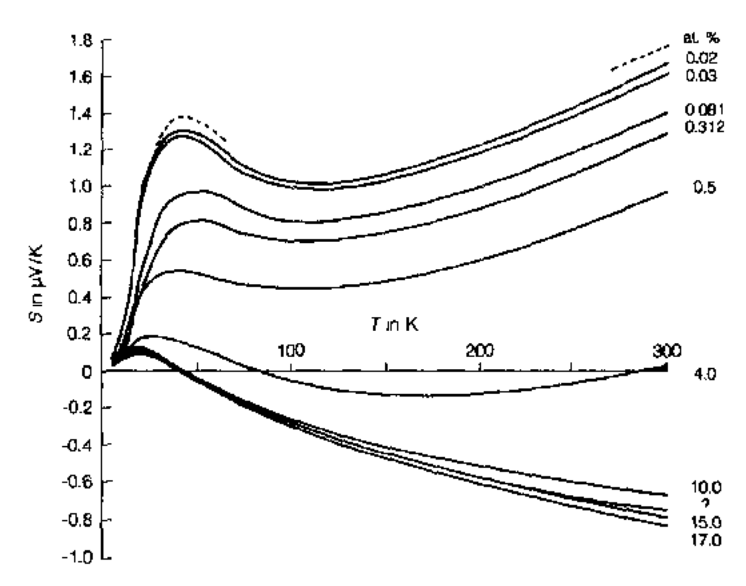


图 3-58　对于 Ag-Hg 系统，作为温度的函数温差电动势率测量值(摘自 Craig 和 Crisp，1978)。靠近每条曲线给出了 Hg 的浓度，单位是 at. %

们一起运动之前，杂质散射已驱使声子回到热平衡状态。

3.8.4　附加例子

非立方金属单晶的温差电动势率沿着不同的晶轴可以是非常不同的，如图 3-60 所示。

超导体的温差电动势率在超导态下降到零。这个事实说明于图 3-61，同时证明了沿着非常各向异性高温超导体单晶的两个不同轴，S 可以是非常不同的。

• p. 312 •

拉紧或者弄细金属可以在 S 中产生重大改变。在图 3-62 和 3-63 中分别说明了这种改变。

对于液态金属，一般 S 的数量级与固体中相似；S 的温度相关分量通常随 T 近似线性变化，而且这个线性项的系数可以具有与固体中相反的符号。在图 3-64 中说明了这些特性。

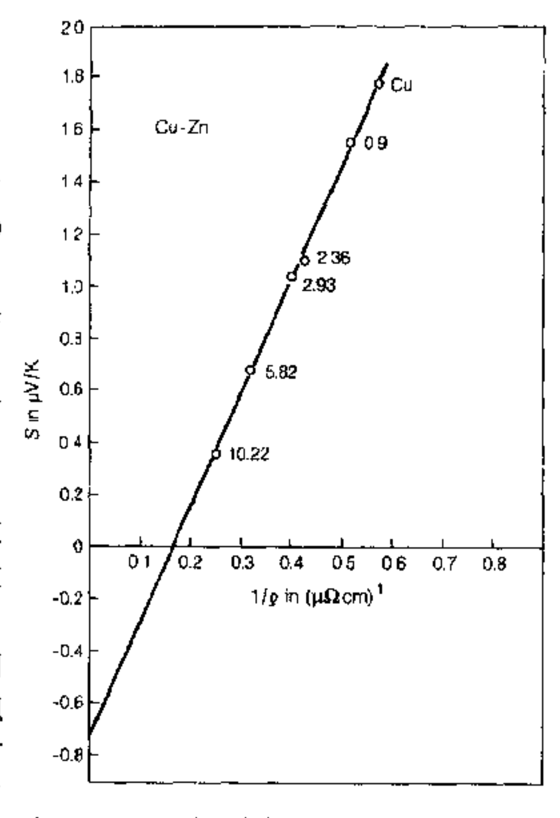


图 3-59　在 300K 铜锌合金的 Gorter-Nordheim 图(摘自 Blatt，1968；使用 Henry 和薛定谔的数据，1963)

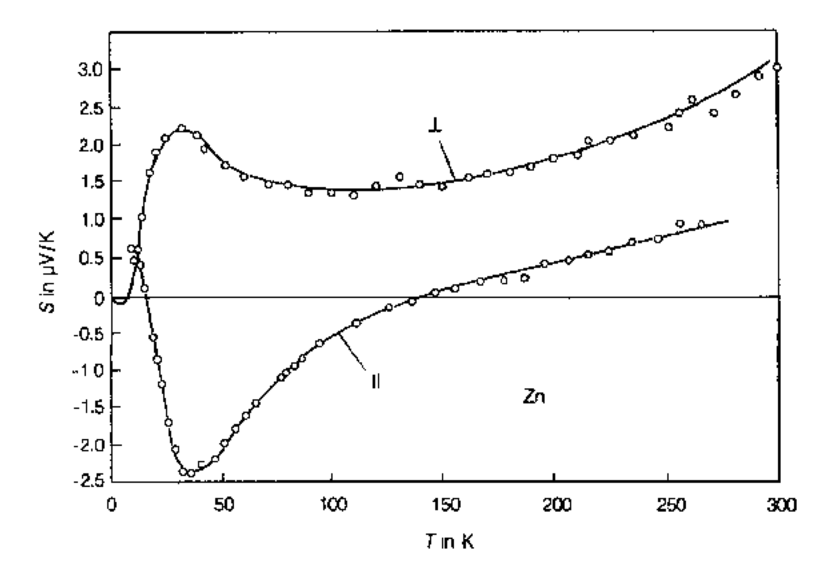


图 3-60　Zn 平行和垂直于六角形轴的温差电动势率(摘自 Rowe 和薛定谔,1970)

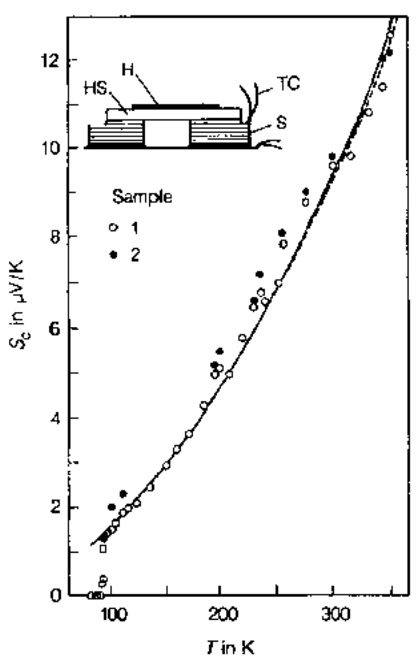


图 3-61(a)　在 $YBa_2Cu_3O_7$ 的两个晶体(具有尺度 0.5mm×0.4mm×0.25mm 和 0.4mm×0.4mm×0.20mm)中平面外温差电动势率 S_c 随温度的变化。虚线经验上适合于 $S_c=C(T/T_0)^{\alpha}$($C=1.556\mu V/K$, $\alpha=1.65$, $T_0=100K$);实线是适合于 $S_c=AT+BT^2$($A=7.6\times10^{-3}\mu V/K^2$, $B=8\times10^{-5}\mu V/K^3$)。在 250K 以下不能区分两条曲线。插图表示样品安装构形。包含蒸发在蓝宝石衬底(HS)上膜(H)的 1kΩ 加热器,是粘结到两个晶体(S)的一面。热电偶(TC)是铜-铜镍的(摘自 Wang 和 Ong,1988)

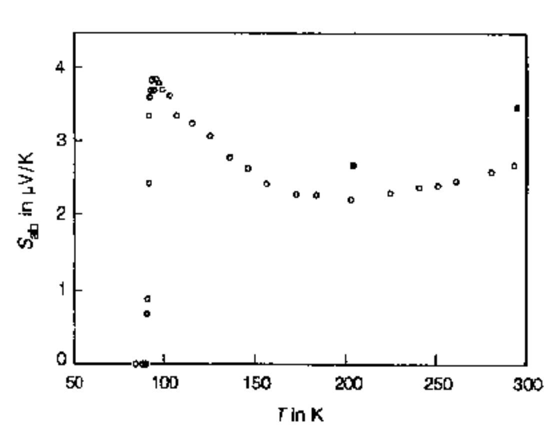


图 3-61(b)　$YBa_2Cu_3O_7$ 晶体(尺度为 1.2mm×0.4mm×0.08mm)平面内温差电动势率 S_{ab} 的温度关系。在 T_c 和 150K 之间的峰相似于在一些陶瓷样品中所见的峰,但在图 3-61(a)中没有。对于这个几何构形使用了铬镍-铜镍热电偶。也给出了来自另一晶体(尺寸为 1.1mm×0.5mm×0.07mm)的有限个数据(实心圆)(摘自 Wang 和 Ong,1988)

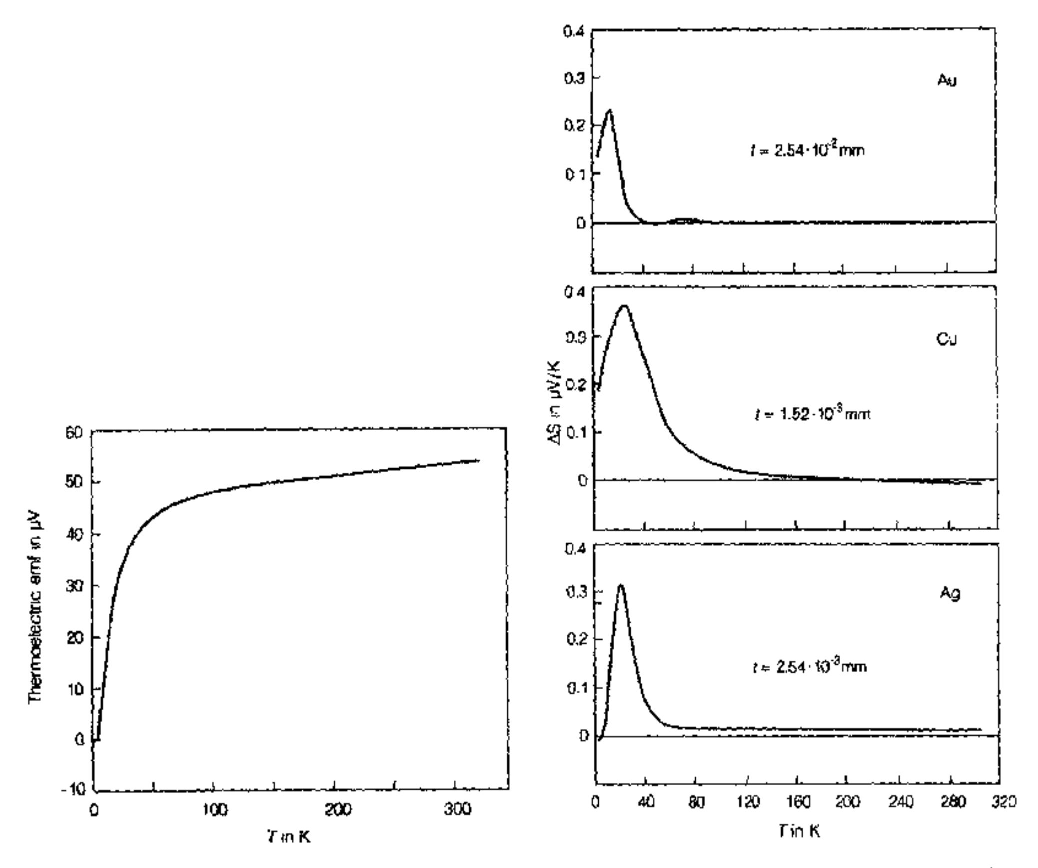


图 3-62 由纯退火铜和纯冷加工铜形成的热电偶热电电动势。冷接头参考温度是 4.2K(摘自 Kropschot 和 Blatt,1959)

图 3-63 对于贵金属、银、金和铜的典型样品,作为温度的函数、厚度为 t 的充分退火金属薄片和直径 $d=0.254$mm 的充分退火金属线之间的温差电动势率差 ΔS(摘自 Bass,1982b;使用 Moreland 和 Bouressa 的数据,1975)

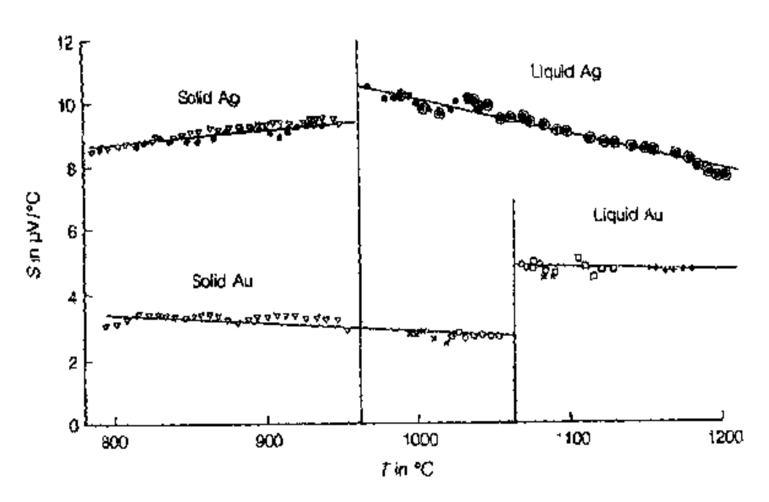


图 3-64 由于熔化,金(Au)和银(Ag)温差电动势率的改变(摘自 Howe 和 Enderby,1967)

像电阻率(见 3.5.2 节)一样，当铁磁体成为顺磁体时，温差电动势率经历了本质的改变。在图 3-65 中给出了 Ni 的特性。

• p. 314 •

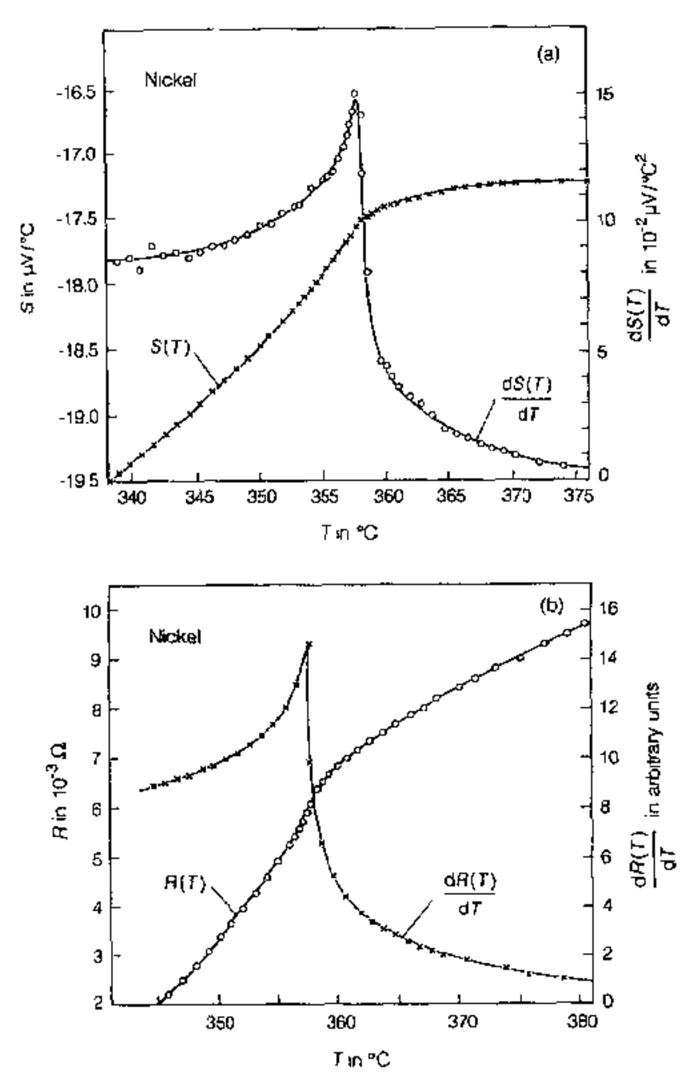


图 3-65 在 Curie 温度附近镍温差电动势率(a)和电阻(b)(摘自 Tang 等，1974)

在非磁非晶金属中，电子被缺陷和无序散射是如此之大，以致于声子拖曳被完全抑制。在图 3-66 中给出了几种非磁非晶金属 S 的例子。随着温度增加，S 斜率的改变归因于：在温度增加时，多体电子-声子团增强消失了(Howson 和 Gallagher，1988)。

当像 Fe 这样的磁杂质溶解在像 Au 这样的非磁贵金属中，在 S 中出现了“巨”低温异常(也称之为 Kondo 异常，参看 3.5.2 节)。例如比较图 3-67 中 0.054% Fe 在 Cu 中的 S 曲线与正常纯 Cu 中 S 的曲线 1。

3.8.5 磁场效应

在 3.4节定义的准经典状态和量子状态，外加磁场到纯金属中，都可以在S中产生重

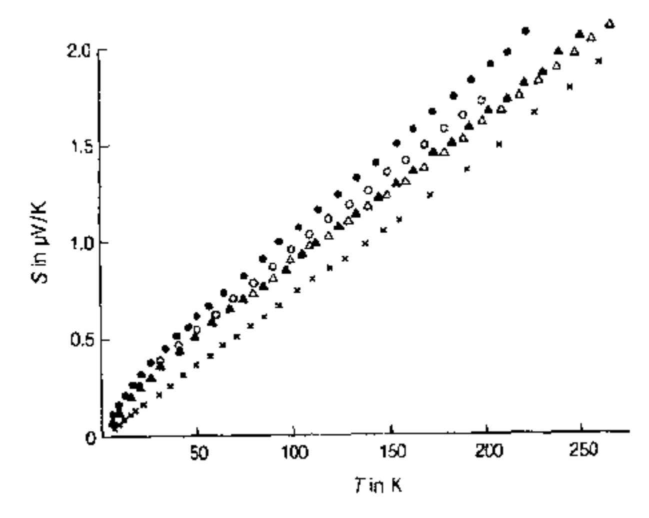


图 3-66 温差电动势率的测量值.对应于三个 Cu Zr 系统:●,$Cu_{45}Zr_{55}$;○,$Cu_{27.5}Zr_{72.5}$;△,▲,$Cu_{60}Zr_{40}$;和(×)$Cu_{50}Zr_{40}Fe_{10}$(摘自 Gallagher 和 Grieg,1982)

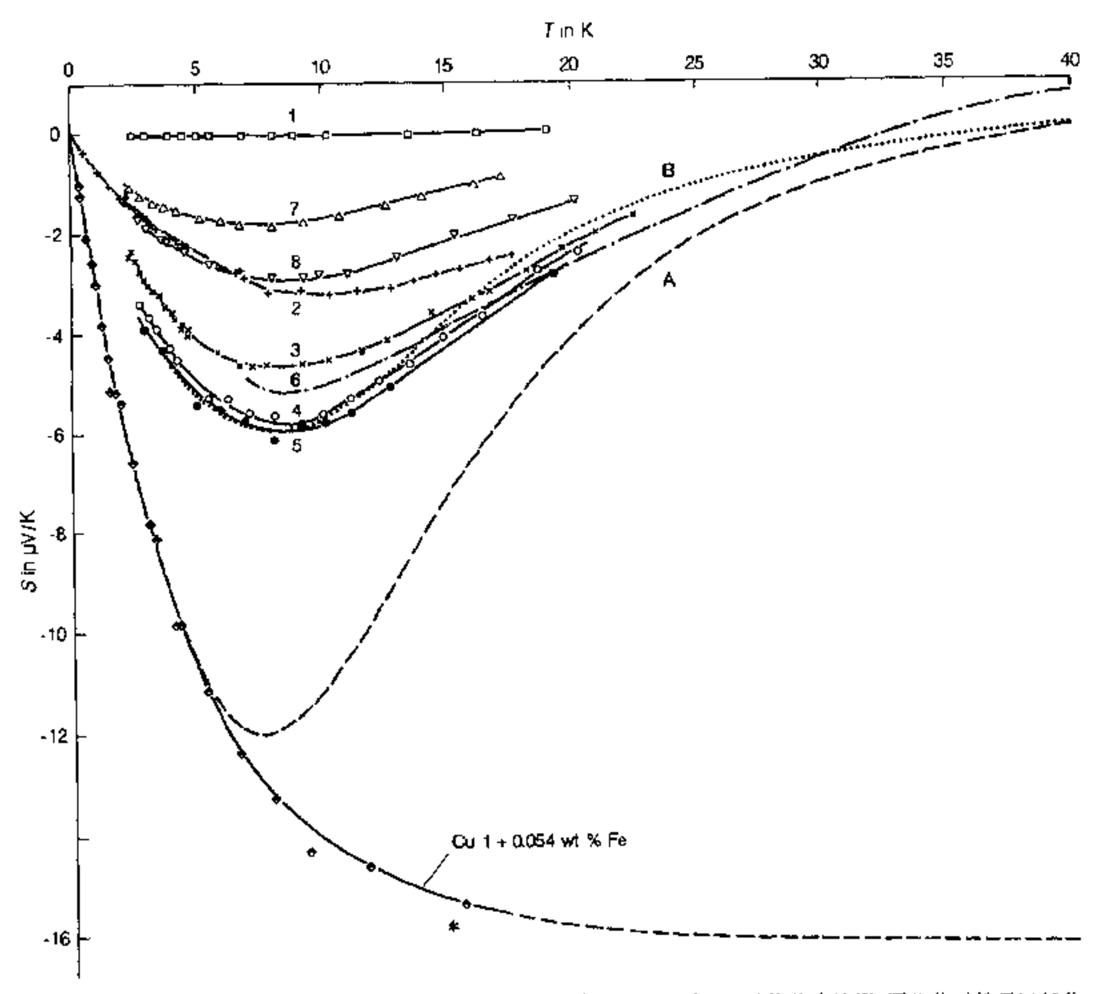


图 3-67 各种含有非常小浓度铁的铜样品,在低温下温差电动势率。样品 1 最能代表纯铜,因为此时铁是以氧化物形式存在的(摘自 Gold 等,1960)

大的改变。图 3-68 说明了在高温时 S 的改变。图 3-69(a)含有一个在 S 有异常大振荡的例子,这是由于磁崩溃而出现在量子状态的单晶 Al 中。图 3-69(b)显示在 MR 中的崩溃振荡远小于在 S 中的崩溃振荡。

• p. 316 •

在 3.7 节已经说明 Al 的霍尔系数,在低温下外加磁场时改变符号,这个现象归因于随着 **B** 的增加,从电子类向空穴类特性的改变。图 3-70 显示在稀释 Al 基合金中 S 表现同一特性。

外加磁场也导致更复杂的热磁效应。例如当场 **B** 加在 z 方向上,在 x 方向上作用温度梯度,在 y 方向上就有了电压。如果样品是绝热的,这个现象称之为绝热 Nernst-Ettingshausen(NE)效应。如果样品是浸没在常温池中,电压差不多代表了等温 NE 效应。图 3-71 表示在 4K 以下 Al 的绝热 NE 测量。其数据与纵 轴的截距得出 NE 效应的电子扩散分量,对于 Al 不用可调参数,可以高精度地计算这个分量。图 3-71 的数据是用来说明:NE 效应含有电子-声子团增强。

• p. 317 •

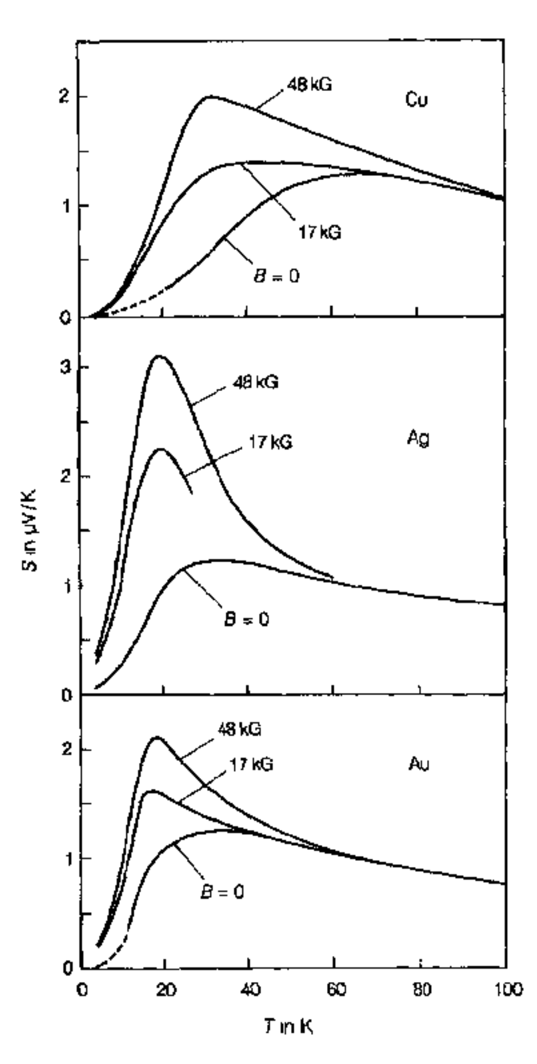


图 3-68　在磁场中贵金属的温差电动势率(摘自 Chiang, 1974)

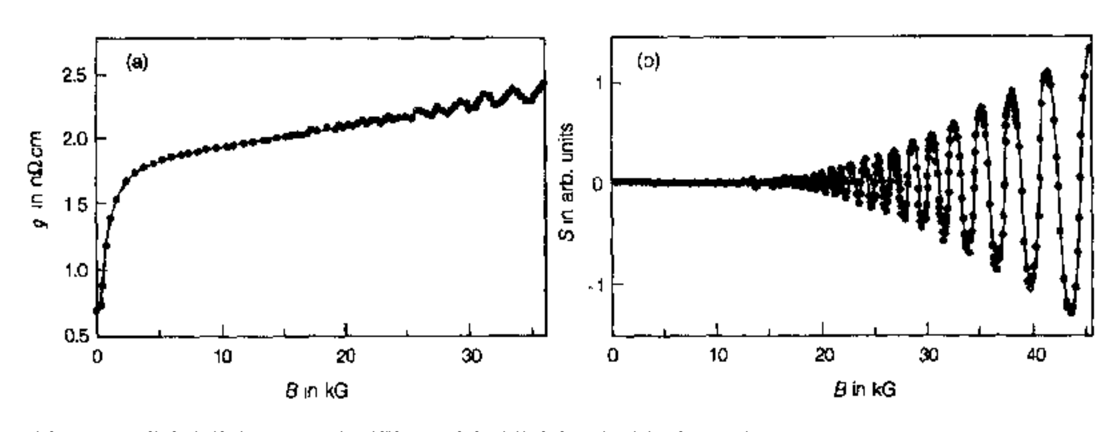


图 3-69　**B** 的方向偏离⟨001⟩2°时,磁阻和温差电动势率与磁场的关系:(a)磁阻;(b)温差电动势率。在垂直刻度上,一个单位表示每度大约 5μV(摘自 Kesternich 和 Papastaikouidis, 1974)

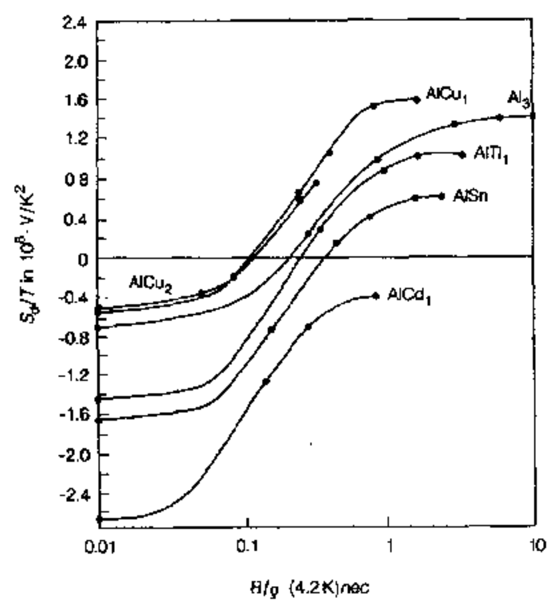


图 3-70 铝(Al)和几种稀释铝基合金的低温电子扩散温差电动势率 S_d 随磁场 B 的变化。为了得到一个与温度无关的量，S_d 已经除以绝对温度 T。B 已经归一化，以便除去杂质浓度变化的影响(摘自 Averback 等,1973)

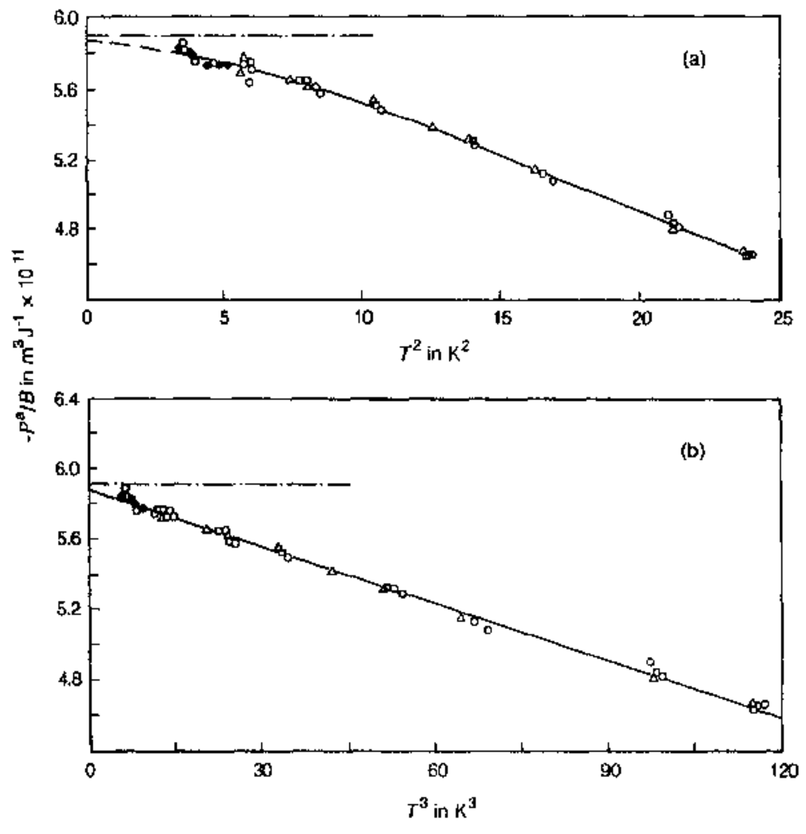


图 3-71 作为 T^2(a)和 T^3(b)的函数绝热 Nernst-Ettinghausen 系数($-P^a/B$)，对应的磁场是：1.5T，△；1.8T，□；2.0T，○；和 2.1T，●。虚线表示从电子比热 γ^e 中预测的值，γ^e 含有增强因子 $1+\lambda$(摘自 Thaler 等,1978)

3.9 参 考 文 献

Abrikosov, A. A. (1972), *Introduction to the Theory of Normal Metals. SSP Supplement 12.* New York: Academic Press.

Abrikosov, A. A. (1988), *Fundamentals of the Theory of Metals.* Amsterdam: North Holland Physics Publishing.

Akai, H. (1977), *Physics 86-8,* 539.

Ashcroft, N. W. (1963), *Phil. Mag. 8,* 2055.

Ashcroft, N., Mermin, N. D. (1976), *Solid State Physics.* New York: Holt, Reinhart and Winston.

Ausloos, M. (1976), *J. Phys. F (Met. Phys.) 6,* 1723.

Averbrack, R. S., Stephan, C. H., Bass, J. (1973), *J. Low Temp. Phys. 12,* 319.

Babic, E., Krsnik, R., Leontic, B., Ocko, M., Vucic, Z., Zoric, I., Girst, E. (1972), *Solid St. Comm. 10,* 691.

Babic, E., Krsnik, R., Rizzuto, C. (1973), *Solid St. Comm. 13,* 1027.

Barnard, R. D. (1972), *Thermoelectricity in Metals and Alloys.* London: Taylor and Francis.

Bass, J. (1972), *Adv. in Phys. 21,* 431.

Bass, J. (1982a), in: *McGraw-Hill Encyclopaedia of Science and Technology, Vol. 13, Thermoelectricity.* New York: McGraw-Hill, p. 295.

Bass, J. (1982b), *Electrical Resistivity of Pure Metals and Dilute Alloys, in: Landolt-Börnstein Tables, New Series III, 15a:* Hellwege, K. H., Olson, J. L. (Eds.). Berlin: Springer Verlag.

Bass, J. (1985), *Electrical Resistivity of Pure Metals and Dilute Alloys, in: Landolt-Börnstein Tables, New Series III, 15b:* Hellwege, K. H., Olson, J. L. (Eds.). Berlin: Springer Verlag.

Beers, C. J., Van Dongen, J. C. M., Van Kempen, H., Wyder, P. (1978), *Phys. Rev. Lett. 40,* 1194.

Benedek, R., Baratoff, A. (1971), *J. Phys. Chem. Sol. 32,* 1015.

Blatt, F. J. (1968), *Physics of Electronic Conduction in Solids.* New York: McGraw-Hill.

Blatt, F. J., Schroeder, P. A., Foiles, C. L., Greig, D. (1976), *Thermoelectric Power of Metals.* New York: Plenum Press.

Blatt, F. J., Schroeder, P. A. (Eds.) (1978), *Thermoelectricity in Metallic Conductors.* New York: Plenum Press.

Bloch, F. (1930), *Phys. 59,* 208.

Bohnke, G., Rosenberg, M. (1980), *J. de Phys. Colloque 41,* C8-481.

Borchi, G., de Gennaro, S. (1970), *Phys. Lett. 32A,* 301.

Broom, T. (1954), *Adv. Phys. 3,* 26.

Brouers, F., Vedyayev, A. V., Giorgino, M. (1973), *Phys. Rev. B7,* 380.

Brown, R. A. (1977), *J. Phys. F (Metal Phys.) 7,* 1477

Brown, R. A. (1982), *Can. J. Phys. 60,* 766.

Bruls, G. J. C., Bass, J., Van Gelder, A. P., Van Kempen, H., Wyder, P. (1985), *Phys. Rev. B32,* 1927.

Butler, W. H., Stocks, G. M. (1984), *Phys. Rev. B29,* 4217.

Cahn, J. W. (1961), *Acta Met. 9,* 795.

Cahn, J. W. (1962), *Acta Met. 10,* 179.

Cahn, J. W. (1968), *Trans. Met. Soc. AIME 242,* 166.

Cahn, R. W., Feder, R. (1960), *Phil. Mag. 5,* 451.

Campbell, I. A., Ford, P. J., Hamzic, A. (1982), *Phys. Rev. B26,* 5195.

Chambers, R. G. (1956), *Proc. Roy. Soc. A238,* 344.

Chiang, C. K. (1974), Ph.D. Thesis, Michigan State University (unpublished).

Chikazumi, S. (1964), *Physics of Magnetism.* New York: John Wiley & Sons.

Cochrane, R. W. (1978), *J. de Phys. Colloque 39,* 6-1540.

Cochrane, R. W., Strom-Olsen, J. O. (1977), *J. Phys. F (Met. Phys.) 7,* 1799.

Coles, B. R., Taylor, J. C. (1962), *Proc. Roy. Soc. A267,* 139.

Cowley, J. M. (1975), *Diffraction Physics.* Amsterdam: North Holland Physics Publishing.

Craig, R., Crisp, S. (1978), *Thermoelectricity in Metallic Conductors:* Blatt, F. J., Schroeder, P. A. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 51.

Darby, J. K., March, N. H. (1964), *Proc. Phys. Soc. 84,* 591.

de Gennes, P. G., Friedel, J. (1958), *J. Phys. Chem. Sol. 4,* 71.

Dorleijn, J. W. F. (1976), *Philips Res. Rep. 31,* 287.

Dorleijn, J. W. F., Miedema, A. R. (1975), *J. Phys. F (Met. Phys.) 5,* 487.

Dugdale, J. S. (1977), *The Electrical Properties of Metals and Alloys.* London: Arnold.

Durand, J., Gautier, F. (1970), *J. Phys. Chem. Solids 31,* 2773.

Elliott, R. J., Wedgwood, F. A. (1963), *Proc. Phys. Soc. 81,* 846.

Englert, E. (1932), *Ann. Physik 14,* 569.

Fert, A., Campbell, I. A. (1976), *J. Phys. F (Met. Phys.) 6,* 849.

Fischer, K. H. (1979), *Z. Physik B34,* 45.

Fletcher, R. (1977), *Sol. St. Comm. 21,* 1139.

Foiles, C. L. (1985), *Thermoelectricity in Metals and Dilute Alloys, in: Landolt-Börnstein Tables, New Series III, 15b:* Hellwege, K. H., Olsen, J. L. (Eds.). Berlin: Springer Verlag.

Ford, P. J., Mydosh, J. A. (1974), *J. de Phys. Colloque 35,* C4-241.

Forsvoll, K., Holwech, I. (1964), *Phil. Mag. 9,* 435.

Gallagher, B. L., Greig, D. (1982), *J. Phys. F. 12,* 1721.

Gold, A. V., MacDonald, D. K. C., Pearson, W. B., Templeton, I. M. (1960), *Phil. Mag. 5,* 765.

Greene, R. F. (1964), *Surface Sci. 2,* 101.

Grüneisen, E. (1933), *Ann. Phys. 16,* 530.

Guyot, P. (1970), *Phys. Stat. Sol. 38,* 409.

Hashin, Z., Shtrikman, S. (1962), *J. Appl. Phys. 33,* 3125.

Hayman, B., Carbotte, J. B. (1971), *Can. J. Phys. 49,* 1952.

Heeger, A. J. (1969), *Solid St. Phys. 23,* 283.
Henry, W. G., Schroeder, P. A. (1963), *Can. J. Phys. 41,* 1076.
Howe, R. A., Enderby, J. E. (1967), *Phil. Mag. 16,* 467.
Howson, M. A., Gallagher, B. L. (1988), *Phys. Rep. 170,* 267.
Hurd, C. M. (1972), *The Hall Effect in Metals and Alloys.* New York: Plenum Press.
Hurd, C. M., Alderson, J. E. A. (1970), *J. Phys. Chem. Sol. 32,* 175.
Johansson, C. H., Linde, J. O. (1936), *Ann. Phys. 25,* 1.
Kaul, S. N. (1977), *J. Phys. F (Met. Phys.) 7,* 2091.
Kesternich, W., Papastaikoudis, C. (1974), *Phys. Stat. Sol. 64,* K41.
Khachaturyan, A. G. (1979), *Prog. Mats. Sci. 22,* 1.
Kharoo, H. L., Gupta, O. P., Hemkar, M. P. (1978), *Phys. Rev. B18,* 5419.
Kim, M. J., Flanagan, W. F. (1967), *Acta Met. 15,* 747.
Kropschot, R. H., Blatt, F. J. (1959), *Phys. Rev. 116,* 617.
Kumar, S. (1975), *Indian J. Phys. 49,* 615.
Künzi, H. U., Güntherodt, H.-J. (1980), *The Hall Effect and Its Applications:* Chien, C. J., Westgate, C. R. (Eds.). New York: Plenum Press.
Landauer, R. (1978), *AIP Conf. Proc. No. 40:* Garland, J. C., Tanner, D. B. (Eds.). New York: American Institute of Physics, p. 2.
Linde, J. O. (1932), *Ann. Phys. 15,* 219.
Lodder, A., Boerrigter, P. M., Braspenning, P. J. (1982), *Phys. Stat. Sol. (b) 114,* 405.
Loegel, B., Gautier, F. (1971), *J. Phys. Chem. Sol. 32,* 2723.
Longo, J. T., Schroeder, P. A., Sellmyer, D. J. (1969), *Phys. Rev. 182,* 658.
Lormond, G. (1982), *J. de Phys. Colloque 33,* C6-283.
Mayadas, A. F., Shatzkes, M. (1970), *Phys. Rev. B1,* 1382.
Meaden, G. T. (1965), *Electrical Resistance of Metals.* London: Heywood Books.
Meisel, L. Y., Cote, P. J. (1983), *Phys. Rev. B27,* 4617.
Miwa, H. (1962), *Prog. Theor. Phys. 28,* 209.
Miwa, H. (1963), *Prog. Theor. Phys. 29,* 477.
Mizutani, U. (1983), *Prog. Mats. Sci. 28,* 97.
Mizutani, U., Yoshino, K. (1984), *J. Phys. F (Met. Phys.) 14,* 1179.
Moreland, R. F., Bourassa, R. R. (1975), *Phys. Rev. B12,* 3991.
Mott, N. F., Jones, H. (1936), *The Theory of the Properties of Metals and Alloys.* Gxford: Clarendon Press.
Muth, P. (1983a), *Phys. Stat. Sol. (b) 118,* K117.
Muth, P. (1983b), *Phys. Stat. Sol. (b) 118,* K137.
Muth, P., Christoph, V. (1981), *J. Phys. F (Met. Phys.) 11,* 2119.
Naugle, D. G. (1984), *J. Phys. Chem. Sol. 45,* 367.
Ogrin Yu, F., Luytskii, V. N., Elinson, M. I. (1966), *Sov. Phys. JETP Letters 3, 71,* 114.
Olsen, J. L. (1962), *Electronic Transport in Metals.* New York: John Wiley & Sons.
Omini, M. (1980), *Phil. Mag. B42,* 31.
Osamura, K. O., Hiraoka, Y., Murakami, V. (1973), *Phil. Mag. 28,* 809.
Pal, S. (1973), *J. Phys. F (Met. Phys.) 3,* 1296.
Podloucky, R., Zeller, R., Dederichs, P. H. (1980), *Phys. Rev. B22,* 5777.
Popovic, Z., Carbotte, J. P., Piercy, G. R. (1973), *J. Phys. F (Met. Phys.) 3,* 1008.
Reynolds, J. A., Hough, J. M. (1957), *Proc. Phys. Soc. 70,* 769.
Rhyne, J. J. (1969), *J. Appl. Phys. 40,* 1001.
Rivier, N., Adkins, K. (1975), *J. Phys. F (Met. Phys.) 5,* 1745.
Rivier, N., Zitkova, J. (1971), *Adv. Phys. 20,* 143.
Roberts, R. B. (1977), *Phil. Mag. 36,* 91.
Robinson, J. E., Dow, J. D. (1968), *Phys. Rev. 171,* 815.
Rossiter, P. L., Wells, P. (1971), *J. Phys. C (Solid St. Physics) 4,* 354.
Rossiter, P. L. (1987), *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys.* Cambridge: University Press.
Rowe, V. A., Schroeder, P. A. (1970), *J. Phys. Chem. Sol. 31,* 1.
Sambles, J. R., Elsom, K. C. (1980), *J. Phys. F (Met. Phys.) 10,* 1487.
Sambles, J. R., Priest, T. W. (1982), *J. Phys. F (Met. Phys.) 12,* 1971.
Schilling, J. S., Ford, P. J., Larsen, U., Mydosh, J. A. (1976), *Phys. Rev. B14,* 4368.
Schröder, K. (1983), in: *CRC Handbook of Electrical Resistivities of Binary Metallic Alloys.* Boca Raton: CRC Press, p. 1.
Simmons, R. O., Balufli, R. W. (1960), *Phys. Rev. 117,* 62.
Singh, N., Singh, J., Prakash, S. (1977), *Phys. Stat. Sol. (b) 79,* 787.
Sun, P. H., Ohring, M. (1976), *J. Appl. Phys. 47,* 478.
Tang, S. H., Kitchens, T. H., Cadieu, F. J., Craig, P. P. (1974), *Proc. LT-13, 4.* New York: Plenum Press, p. 385.
Thaler, B. J., Fletcher, R., Bass, J. (1978), *J. Phys. F 8,* 131.
Thomas, N. (1984), *J. Phys. C (Solid St. Phys.) 17,* L59.
Uher, C. (1987), *J. Appl. Phys. 62,* 4636.
van Bueren, H. G. (1957), *Philips Res. Reports 12,* 190.
Wang, Z. Z., Ong, P. P. (1988), *Phys. Rev. B38,* 7160.
Watson, W. G., Hahn, W. C., Kraft, R. W. (1975), *Met. Trans. A 6A,* 151.
Wilson, A. H. (1937), *Proc. Cambridge Phil. Soc. 33,* 371.
Wyder, P. (1965), *Phys. Kondens. Materie (1965) 3,* 263.
Yamamoto, R., Doyama, M., Takai, O., Fukusako, T. (1973), *J. Phys. F (Met. Phys.) 3,* 1134.
Ziman, J. M. (1960), *Electrons and Phonons.* Cambridge: University Press.
Ziman, J. M. (1972), *Electrons and Phonons, 2nd Ed.* Oxford: Clarendon Press.

一般阅读资料

Abrikosov, A. A. (1988), *Fundamentals of the Theory of Metals*. Amsterdam: North Holland Physics Publishing.

Ashcroft, N., Mermin, N. D. (1976), *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt Reinhart and Winston.

Barnard, R. D. (1976), *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. London: Taylor and Francis.

Blatt, F. J. (1968), *Physics of Electronic Conduction in Solids*. New York: McGraw-Hill.

Blatt, F. J., Schroeder, P. A., Foiles, C. L., Greig, D. (1976), *Thermoelectric Power of Metals*. New York: Plenum Press.

Chien, C. J., Westgate, C. R. (Eds.), *The Hall Effect and Its Applications*. New York: Plenum Press.

Hurd, C. M. (1972), *The Hall Effect in Metals and Alloys*. New York: Plenum Press.

Kittel, C. (1971), *Introduction to Solid State Physics, 4th Ed.* New York: John Wiley & Sons.

Rossiter, P. L. (1987), *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. Cambridge: Cambridge University Press.

Ziman, J. M. (1965), *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge: Cambridge University.

Ziman, J. M. (1972), *Electrons and Phonons, 2nd Ed.* Cambridge: Cambridge University.

·p. 321·

4 超导电性

Peter H. Kes

Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden University, Leiden, The Netherlands

(储谦谨 译)

目 录

符号与缩语表

$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$	矢势
A	金属线横截面
a_0	$\equiv a_\triangle$
$a_\square, a_\triangle$	方晶格结构的晶格参数,六角晶格结构的晶格参数
$\boldsymbol{b}, b$	局域磁场,量值
b	$\equiv B/B_{c2}$
B	磁感应强度
B	磁通密度
$\boldsymbol{b}_B, b_B$	伯格斯矢量,量值
B_0	$=(3\Phi_0/4d_0^2)^{1/2}$
b_{co}	从2DCP 到3DCP 的归一化交叠场
B_{c2}	“上”磁感应强度
B_{2D}	交迭场
$C(T)$	比热
$C_n(T)$	正常态比热
c_{11}	描述压缩形变的弹性张量元
c_{44}	描述倾斜的弹性张量元
c_{66}	描述剪变畸变的弹性张量元

d	膜厚
D	退磁因子
D	(电子)扩散常数
D	位错环直径
D	晶粒尺寸
d_0	涡旋吸引相互作用最大距离
$\boldsymbol{e}$	局域电场
e	电子电荷
$\boldsymbol{E}$	电场
E_{ks}	超导体中 k 态电子激发能
E_{kn}	正常导体中 k 态电子激发能
$f(r)$	约化序参量
f	由一个钉施加的力的量值
F	自由能
$\boldsymbol{f}_d, f_d$	驱动力,量值
F_n, F_M, F_s	正常,Meissner,和超导态 F
$f_n(T), f_s(T)$	正常,超导态自由能密度
f_p	单缺陷最大钉扎力
F_p	体钉扎力
F_{sn}	$=F_s-F_n$
f_{th}	f_p 的阈值
$f_{n0}(T)$	在零场下正常态自由能密度
$g(T,H)$	吉布斯自由能密度
$g(\boldsymbol{r})$	位移关联函数
G	吉布斯自由能
G_M, G_{ms}	Meissner(M)态,混合态(ms)吉布斯自由能
g_s, g_n	超导态,正常态吉布斯自由能密度
G_0	$=e^2/\hbar$
g_{sn}	g_s-g_n
$\hbar$	普朗克常量/2π
$\boldsymbol{H}, H$	磁场,量值
H_c	热力学临界场
H_i	内磁场
H_p	对分解场
H_0	在零温下热力学临界场
H_{c1}	下临界场
H_{c2}	上临界场

H_{c3}	“成核”场
$H_{c\perp}$	垂直于薄膜的成核场
$H_{c\parallel}$	平行于薄膜的成核场
$\boldsymbol{j}$	电流密度
j_c	临界电流密度
$\boldsymbol{j}_s$	超导电流密度
$\boldsymbol{k}, k$	波矢，量值
k_B	玻尔兹曼常量
k_F	费米波矢
k_0	$=2\pi/a_0$
$K_0(z)$	零阶虚宗量 Hankel 函数
k_{Bz}	VL 第一 Brillouin 区圆形近似的半径
$k_\perp$	$=(k_x^2+k_y^2)^{1/2}$
l	平均自由程
L_c	纵向关联长度
m	电子质量
M	同位素质量
$\boldsymbol{M}(T,\boldsymbol{H}), M$	磁化密度，量值
ΔM	磁化曲线不可逆性
m^*	有效电子质量
M_{rev}	可逆磁化强度
$N(E)$	态密度
$N(0)$	在 ϵ_F 处态密度
n_p	钉扎中心浓度
n_s	基态电子数密度
$\boldsymbol{p}$	动量
Q	潜热
$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$	距离矢量
$\boldsymbol{R}$	$=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$
R	实心圆柱体半径
R_c	垂直关联长度
$\boldsymbol{r}_d$	缺陷位置
r_f	钉扎力有效范围
R_n	单位面积结的正常态电阻
$s(T,H)$	熵密度
s_s, s_n	超导体，正常导体熵密度
t	时间

t	$\equiv T/T_c$
T	绝对温度
T_c	临界温度
T_1^{-1}	核自旋弛豫速率
$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}), u$	垂直于场的平面上涡旋位移,量值
U_p	钉势
U_v	单个涡旋单位长度上能量
$\boldsymbol{v}$	速度
V	势
V_c	$\approx R_c^2 \cdot L_c$,关联区域体积
v_F	费米速度
$\boldsymbol{v}_L, v_L$	磁通流动速度
v_s	超流速度
w	薄膜或金属线宽度
W	小钉的钉关联函数(钉"强度")
W	弱钉扎道的宽度
α	超声吸收
$\alpha(T), \beta(T)$	材料参数
α_n, α_s	正常和超导态超声吸收
α_L	Labusch 参量
β_A	Abrikosov 参量
$\beta_{A\square}, \beta_{A\triangle}$	与方晶格,六角晶格相应的 β_A
γ	Sommerfeld 常数
Γ	各向异性参数
Δ	能隙参数
$\Delta(\boldsymbol{r})$	对势
Δ_0	在 $T=0$时能隙参数
$\delta_2(\boldsymbol{r})$	二维 δ 函数
ε_F	费米能
ε_k	k 态电子能量
ε_v	体积膨胀系数
η	磁通量流动粘滞度
κ	GL 参量
κ_0	纯超导体 GL 参量
$\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$	Maki 参量
λ	波长

λ_d　脏超导体磁穿透深度

λ_C　Campbell 穿透深度

λ_L　London 穿透深度

λ_{eff}　有效磁穿透深度

μ_0　真空磁导率

$\xi(T)$　GL 相干长度

ξ_n　Cooper 对隧道贯穿进入正常导体的穿透深度

ξ_s　正常态电子隧道贯穿进入超导体的穿透深度

ξ_0　Pippard(或者 BCS)相干长度

ρ　电阻率

ρ_d　夹杂参量

ρ_f　磁通流动电阻率

ρ_0　在 $T=0$时电阻率

σ_f　磁通流动电导率

σ_n　正常态电导率

$\sigma_{1D},\sigma_{2D},\sigma_{3D}$　1-,2-,3-维 dc 顺磁导

τ　寿命

τ　VL 剪变强度

$\triangle\phi$　$=\phi_1-\phi_2$,超导体 S 和 S′中 BCS 波函数的相差

$\phi(r)$　BCS 波函数 ψ 的相位

Φ　磁通量

Φ_0　磁通量子

χ　磁化率

χ_{2D},χ_{3D}　2-,3-维涨落对磁化率的贡献

ψ　波函数

ψ_0　ψ 的振幅

ψ_∞　远离微扰的 ψ 值

ω　频率

ω_D　德拜频率

$\Omega_p(r_d)$　钉扎中心的钉势

BCS　Bardeen,Cooper 和 Schrieffer

CP　集体钉扎理论

2DCP,3DCP　2-,3-维 CP

CVD　化学汽相淀积

GL　金兹堡-朗道

HTS　高温超导电性

LO　Larkin 和 Ovchinnikov

MPMQ　熔化过程-,熔化淬火步骤

ms　混合态

n,s　正常-,超导

S,S′　超导体

SIN　超导体-绝缘体-正常导体

SIS′　超导体-绝缘体-超导体

SQUID　超导量子干涉仪

VL　涡旋格子

4.1 引　言

当超导电性在1911年被发现时,Kamerlingh Onnes立即意识到这个现象对社会有极大的实用价值。不幸的是在由Pb线制造的线圈中,超导态在令人失望的低场值时就消失了。社会不得不等待50多年才迎来第一次商业应用。在这60年里发现了许多元素是超导的,但时仅在高压下是超导的,具有临界温度T_c从Rh的0.35mK变化到Nb的9.27K。也发现了大量的合金和化合物是超导的(Roberts,1978;和Phillips,1989),在很长时间内Nb_3Ge保持了23K的记录,一直到1986年由Bednorz和Müller在含有CuO_2层的陶瓷材料中,发现了高温超导电性,才引起了突破。在大约一年的时间内,T_c跳到在$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$的125K。

大部分高温超导体,同样具有大的上临界场H_{c2},我们喜欢定义T_c在10K以上的材料为高温超导体。因此对于大规模应用,主要是大块磁体,当$T_c>10K$满足了对材料的,两个本质上的要求。自然,$T_c>77K$是更好的,但是往往夸大了经济效益。可是对于大电流应用来说,一个同等重要但非本质的性质是:在高磁通密度B时,有一大的临界电流密度j_c。通常需要相当的努力去研究材料,从而在场上升到15T时,超过实际上比较低的极限$2\times10^8A/m^2$。在另一潜在的超导技术领域,也需要大的电流密度,即在各种电子设备中,小电流的应用。这时遇到的场非常小,而且并发了相当不同的(薄膜)生产技术,但所包含的材料实际上是相同的。

有趣的问题是:为什么有些材料具有有利的性质,怎样处理它们而改进特性,理论极限是什么?为了回答这些问题,我们必须了解在电子学、超导电性和材料性质之间的关系背后的物理过程。在本丛书的范围内,不可能很详细地讨论这些问题,且不说事实上对有些方面的了解仍是有限的,例如对高温超导电性(HTS)仍缺少微观解释。在这一章我们专心于与超导电性应用有关的基本问题,即高T_c、大H_{c2}和大$j_c(B)$。由于这个目的,我们将要讨论微观BCS理论的一些一般原理和比较详细的非均匀超导体的唯象金兹堡-朗道(GL)理论。在这两种情况,我们都将说明电子性质和磁性质的理论预言与一些实验结果。有些着重了Josephson结的物理过程和混合态中磁通线格子的特性。接着讨论磁通钉扎的基本原理,最后是一些材料的工艺要求。假定GL理论可以描述HTS的唯象学,来同时考虑常规超导电性和HTS。

4.2 Bardeen,Cooper,Schrieffer(BCS)理论和电子性质

4.2.1 Cooper对和吸引相互作用

为了建立超导电性的详细理论,需要彻底了解正常态的金属。问题是:在强相互作用($\approx$1eV)的传导电子和振动离子(声子)的多体系统中,每个电子仅具有凝聚能$\approx10^{-7}$eV,怎样能够得出如此漂亮的结果。电子-声子相互作用起作用的第一个迹象来自同位素效应

的发现，即当材料的同位素质量 M 变化时，临界温度 T_c 和在零温下临界场 H_0 的变化符合：

$$T_c \propto M^{-\alpha} \propto H_0(\alpha \simeq 0.5) \tag{4-1}$$

虽然已经观测到 α 值显著偏离 0.5。怎样分开有关的相互作用，Schrieffer(1964)给出了清晰的描述。两电子之间长程库仑排斥，由于其它电子强关联作用的屏蔽而被大大地抑制。屏蔽也影响声子频率和电子-声子相互作用。它产生小的吸引有效势，相应于通过振动离子而对电子间库仑排斥的超屏蔽。在简化图像中，可以想象快速运动的电子怎样超过吸引其它电子的被迫移动离子稍微正的轨迹。对于以相同速度但与第一个电子反向运动的电子，这个图像是极有用的。这样的相反运动交换声子的电子组合被称为 Cooper 对。这个对的总自旋通常是零，导致单态超导电性。在 $T=0$ 时，当添加 Cooper 对到正常金属的电子态(波矢 $\boldsymbol{k}$)中引进 Cooper 对时，它形成束缚态，因此全部态被占据，直到费米波矢 k_F。对于吸引相互作用，能量增加是 $\Delta_{cp} \approx 2\hbar\omega_c \exp[-1/(N(0)|\lambda|)]$，其特点是在费米能 ϵ_F 附近宽度为 $2\hbar\omega_c$ 的能带内 $\lambda<0$。由 $N(0)=m^* k_F/2\pi^2\hbar$ 表示在 ϵ_F 处态密度。假设有效电子质量 m^* 包含全部相互作用和带结构的作用，对正常和超导态都是通用的。Cooper 对为超导基态形成基本要素。

4.2.2 Bardeen, Cooper, Schrieffer 基态

Bardeen, Cooper, Schrieffer(1957)证明了在弱吸引势 V 的影响下，相互作用的电子凝聚进由成对态$(-\boldsymbol{k},\uparrow)$，$(\boldsymbol{k},\downarrow)$组成的基态(箭号表示电子自旋)。对 V 的唯一要求是它在费米能附近是负的。BCS 选择：在宽度 $2\hbar\omega_c \ll \epsilon_F$ 的壳层内 $V=-V_0$，而在其它地方是零，V_0 是正常数。对于电子-声子相互作用，对 ω_c 的自然选择是德拜频率 ω_D。激发一个 $\boldsymbol{k}$ 态电子，需要的能量是

$$E_{ks} = +\left[(\epsilon_k - \epsilon_F)^2 + \Delta_0\right]^{1/2} \tag{4-2}$$

这里 $\epsilon_k=\hbar^2k^2/2m^*$，$\Delta_0$ 是在 $T=0$ 时能隙参数。对于这个简单形式的 V，由下式给出了 Δ_0 和有效电子-声子耦合常数 $N(0)V_0$ 之间的关系：

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D \exp[-1/N(0)V_0] \tag{4-3}$$

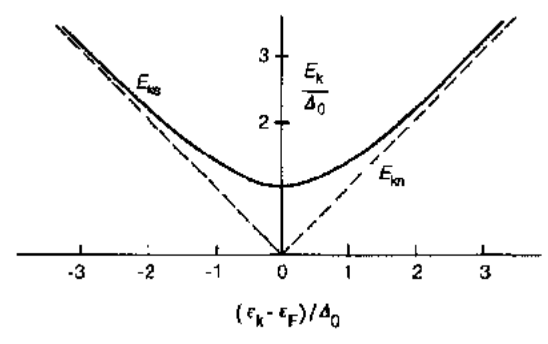


图 4-1　在费米能附近，正常态(E_{kn})和超导态(E_{ks})的元激发能谱(分别是虚线和实线)

在图 4-1 中比较了由方程(4-2)表示的超导态正常激发能谱与由 $E_{kn}=|\epsilon_k-\epsilon_F|$ 给出的正常态能谱。只有在费米面附近才有差异。在没有电子注入超导体的实验中，例如在红外吸

收的情况下，观测到能隙 $2\Delta_0$。在图 4-2 中给出了与 $E_{ks,n}$有关的态密度。在正常金属与超导体之间氧化物势垒的隧道电导中，可明显地观测到能隙边缘的增强。

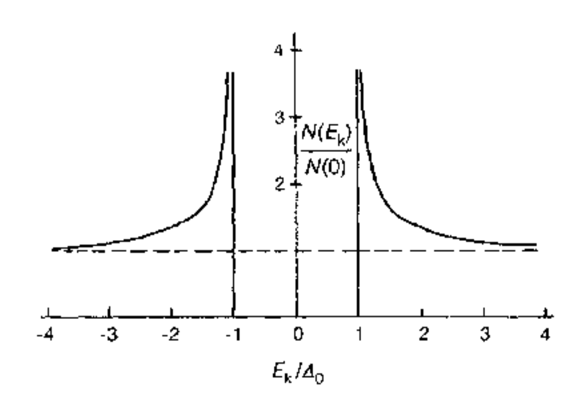


图 4-2　在费米能附近，超导态和正常态的态密度（分别是实线和虚线）

随着 k 的增加，在 ϵ_F 附近宽度为 Δ_0 的带内，成对态的占据数逐渐从 1 减小到 0。把这理解为能量测不准，由此得出 Cooper 对的寿命 τ 具有数量级 $\hbar/\Delta_0$，因此在两个电子之间，相干相互作用的距离是

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_0} \tag{4-4}$$

这是 Pippard 相干长度；系数 π^{-1}从 BCS 理论推出。

4.2.3　有限温度

在增加温度时，引起的正常态激发随之增加到一定的程度，从而部分减小了成对态的可用相空间，这反过来导致了能隙的减小，如图 4-3 所示。在 $T=0.4T_c$ 之下，Δ 几乎是常数，而在接近 T_c 时，按照：

$$\Delta(T)/\Delta_0 = 1.74(1-t)^{1/2}, \quad T \approx T_c \tag{4-5}$$

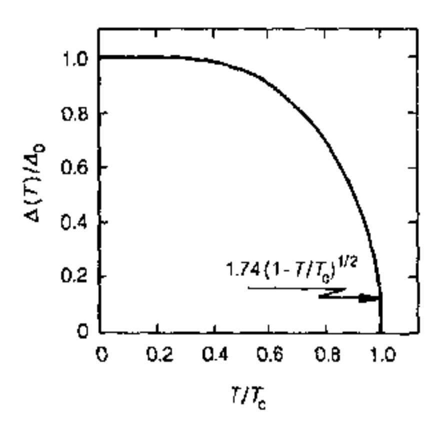


图 4-3　作为约化温度的函数约化能隙

锐减，$t \equiv T/T_c$。对于简单形式的 V，有 $2\Delta_0/k_BT_c=3.52$，这里 k_B 是玻尔兹曼常量。对于大部分超导元素，BCS 的预言与表 4-1 的实验结果符合得很好。可是在比较强的电子-声子相互作用，即 $N(0)V_0 \geqslant 0.5$ 的情况下，例如对于 Pb 和 Hg（见 Scalapino，1969），这个比增加。由方程(4-3)，清楚地看出 T_c 也随 $N(0)V_0$ 的增加而增加。这确实成立，但增加到一个点，在那里晶体结构成为不稳定的，材料转变到具有非常低 T_c 的不同相。清晰地讨论这个问题和 T_c 的上边界是由 Phillips(1989)给出的。

正常激发遵守费米-Dirac 统计。已知 $\Delta(T)$，在方程(4-2)中，用 $\Delta(T)$代替 Δ_0 导出有限 T 时能谱，给出 $E_k(T)$。将 $E_k(T)$代进费米-Dirac 分布函数，可以计算自由能F_s和相关的超导态热力学量。例如与正常态自由能F_n的能量差，

表 4-1　一些元素超导体的特征数据

超导体	$2\Delta_0/k_BT_c$	T_c(K)	μ_0H_0(mT)	$\Delta C/\gamma T_c$
BCS	3.53	–	—	1.43
Al	3.3—3.53	1.20	9.9	1.44
Cd	3.40	0.56	3.0	1.36
Ga	3.50	1.09	5.1	1.42
Hg	4.30	4.15	41.1	2.37
In	3.60	3.40	29.3	1.73
La	3.2—3.7	4.90	79.8	1.50
Nb	3.65	9.23	198.0	1.87
Pb	4.21	7.19	80.3	2.71
Sn	3.54	3.72	30.5	1.60
Ta	3.63	4.48	83.0	1.59
Tl	3.60	2.39	17.1	1.50
V	3.45	5.30	102.0	1.49
Zn	3.40	0.875	5.3	1.27

通过式：

$$\frac{1}{2}\mu_0H_c^2V = F_n(T) - F_s(T) \tag{4-6}$$

定义热力学临界场 H_c(4.2.7 节)，这里 $\mu_0=4\pi\times10^{-7}$Vs/Am 是真空磁导率，V 是超导体的体积。与经验关系式：

$$H_c \approx H_0(1-t^2) \tag{4-7}$$

的偏离小于 4%。严格的 BCS 结果是

$$H_c/H_0 = 1-1.06t^2, \quad t\approx 0 \tag{4-8a}$$

$$H_c/H_0 = 1.74(1-t), \quad t\approx 1 \tag{4-8b}$$

H_0 的值列在表 4-1 中(注意：1T 的 μ_0H_0 相当于 10^4Oe 的 H_0)。注意到 $\mu_0H_0/T_c\approx10-20$mT/K，对 H_0 可以获得一个粗略的估计。这个近似结果是从 $\Delta_0=1.76k_BT_c$ 和

$$N(0)\Delta_0^2 = \mu_0H_0^2 \tag{4-9}$$

成比例地推出，上式左侧表达的事实是：一个 Cooper 对的凝聚能具有数量级 Δ_0，而且有 Δ_0/ϵ_F 部分的电子包含在向超导态的跃迁中，即集中在 ϵ_F 附近 Δ_0 壳层内的电子。

在电子对比热的贡献中，显示出在降低温度通过 T_c 时，在电子对比热的贡献中展现两个与能隙增大有关的两个特征。相对于正常态比热 $C_n=\gamma T$，$\gamma=2\pi^2k_B^2N(0)/3$*。C_s 在 T_c 时显示出由 $(C_s-C_n)/\gamma T_c=1.43$ 所给出的一个跳变，继之以粗略正比于 $\exp(-\Delta_0/k_BT)$ 的指数减小。在超导态，声子比热不改变。必须知道在声子贡献中低温异常，这经常被曲解为 C_s 偏离了 BCS 性质。见实验上平衡状态性质与 BCS 理论的比较：Meservey 和 Schwartz(1969)。

* 在超导电性文献中，实际上通常使用每自旋态密度。

4.2.4 电子性质

纵向超声波的频率$\ll 2\Delta_0/\hbar$,因此对于$T<T_c$,可以忽略对分解,在T_c之下吸收系数α将随正常激发数量的减小而减小。理论结果$\alpha_s/\alpha_n=2/[1+\exp(\Delta/k_BT)]$与实验符合得很好。在电子对热导率的贡献中,预言和观测到了相似的指数衰减。另外由于电子散射的消失,在T_c之下声子贡献显示出增加。当其它声子散射机制(例如晶格缺陷和晶体边界)起主要作用时,并不总是观测到此现象。

在计算像超声吸收或者热导率时,必不可少的是要知道从态($\boldsymbol{k}_i$, ↑)到态($\boldsymbol{k}_f$, ↑)或($\boldsymbol{k}_f$, ↓)的正常激发散射幅度。表达成对理论本质的关键是在散射幅度中出现了四个不同的相干因子,它们对应于所考虑的散射过程是特有的,例如电子-声子散射对于超声吸收和热导率,自旋反转散射对于核自旋弛豫和与电磁吸收有关的过程,见 Schrieffer(1964)和 Tinkham(1975)。引起这个重要结果的原因是:产生一个正常激发是通过放电子在态($\boldsymbol{k}$, ↑),或是通过湮灭一个占据的成对态上($-\boldsymbol{k}$, ↓),留下它的配对电子在($\boldsymbol{k}$, ↑)上。在前一种情况中,态是空的,不被成对态占据。两个过程相干地加起来,且在平方之前求和而获得散射率。最后结果也许相当不同于超声吸收的情况。证实 BCS 理论显著的例子是在T_c之下核自旋弛豫率$1/T_1$的最初增长,即"Hebel-Schlichter 峰"。它来自相干因子的不同组合,这现在揭示了在能隙边缘态密度的增加(图 4-2)。在比较低的温度下,能隙增大压制这个效应,抑制T_1^{-1}到零。在电磁辐射的吸收中,期望相似的特性。在这种情况下,当频率足够大去分解 Cooper 对,成为两个正常激发,即当$\hbar\omega\geqslant 2\Delta$时,引起了新的效应。广泛地讨论电磁吸收和对静磁场的响应是由 Tinkham(1975)给出的。许多非平衡性质的实验结果与 BCS 理论的比较是由 Ginsberg 和 Hebel(1969)给出的。关于 BCS 理论微观基础的进一步读物,读者参照 Schrieffer(1964),Rickayzen(1964),和 Kuper(1968)。

4.2.5 London-Pippard 理论

正如 Meissner 和 Ochsenfeld 在 1933 年所发现的那样,在静磁场或低频磁场中的超导体特性,最好地说明了事实上超导电性是宏观尺度上量子现象。他们证明了超导体不仅是理想导体,也是理想抗磁体,即从正常态冷却通过T_c时,磁场中的超导体内排出这个场。除了 Maxwell 方程之外,假设两个方程后,可以很好地描述这个特性,像 F. 和 H. London 在 1935 年已经给出的那样。对于假设的方程,F. London(1950)给出了量子动力。如果超导电子凝聚到由波函数ψ所描述的基态,且如果由于某一原因在外场下,这个波函数是刚性的(保持其的基态性质),那么可以使用 Bloch 定理,它说明在基态净动量$\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}+e\boldsymbol{A}$是零,而得出$\langle\boldsymbol{v}_s\rangle=-e\boldsymbol{A}/m$。矢势$\boldsymbol{A}=\nabla\times\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{b}$是局域磁场,$-e$是电子电荷,$\langle\boldsymbol{v}_s\rangle$是超导电子的局域平均速度。引进基态电子数密度$n_s\propto|\psi|^2$,对于超导电流密度,我们有

$$\boldsymbol{j}_s=n_se\langle\boldsymbol{v}_s\rangle=-n_se^2\boldsymbol{A}/m\equiv-\boldsymbol{A}/\Lambda \tag{4-10}$$

通过在方程两侧取时间导数和旋度,得到两个 London 方程:

$$\boldsymbol{e}=\partial/\partial t(\Lambda\boldsymbol{j}_s) \tag{4-11}$$

$$\boldsymbol{b}=-\nabla\times(\Lambda\boldsymbol{j}_s) \tag{4-12}$$

这种形式不是规范不变的,对于$\boldsymbol{A}$需要一个特殊的规范选择,被称为 London 规范。它要求$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$(在隔离的超导体内电荷守恒),且在大块样品内部$\boldsymbol{A}\to 0$。由方程(4-10),当超

导电流通过表面时，这是与 $\boldsymbol{A}$ 的法向分量有关。与

$$\nabla \times \boldsymbol{b} = \mu_0 \boldsymbol{j} \tag{4-13}$$

相结合，方程(4-12)导出方程：

$$\nabla^2 \boldsymbol{b} = \frac{\boldsymbol{b}}{\lambda_L^2} \tag{4-14}$$

这里 λ_L 表示 London 穿透深度：

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}\right)^{1/2} \tag{4-15}$$

对于厚样品，外加一个平行于表面的场 $\mu_0 H$，从方程(4-14)推出：局域场指数减小，即 $b = \mu_0 H \exp(-x/\lambda_L)$，这里 x 表示与表面的距离。因为 $\lambda_L \approx 100\text{nm}$，方程(4-14)解释了 Meissner-Ochsenfeld 效应。注意在尺度 $<\lambda_L$ 的薄样品中，场不被完全排出。穿透深度通过 n_s 依赖于温度。一个经常使用的，由 Gorter 和 Casimir(1934a，b)给出的，源于超导电性二流体描述的经验关系式是

$$\lambda_L(T) \approx \lambda_L(0)(1 - t^4)^{-1/2} \tag{4-16}$$

方程(4-10)将局域矢势和局域超导电流密度联系起来。因为超导相干是非局域现象，具有长度尺度 ξ_0，矢势的值应该是在位置 $\boldsymbol{r}$ 附近，半径为 ξ_0 的球内平均值，在 $\boldsymbol{r}$ 处人们想知道 j_s。这首先由 Pippard 在1953年实现(见 Tinkham，1975)，Pippard 提出了非局域关系：

$$j_s(\boldsymbol{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0\Lambda}\int \frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')]}{|\boldsymbol{R}|^4}\cdot e^{-|R|/\xi_0}\mathrm{d}^3 r', \quad \boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r} \tag{4-17}$$

这个表达式告诉我们：电子从 $\boldsymbol{r}'$ 运动到 $\boldsymbol{r}$，记住了它在 $\boldsymbol{r}'$ 处经受的 $\boldsymbol{A}$ 值。当 $\lambda_L(0) \gg \xi_0$，矢势在范围 ξ_0 内不改变，那么可以提到积分外而得到方程(4-10)。在表4-2中，收集了一些元素的 $\lambda_L(0)$ 和 ξ_0 值，从那里可见，对于大部分元素，Pippard 方程是可用的。假设 $\xi_0 \gg \lambda_L(0)$，且 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 在表面仍然都指数下降，但现在是在典型的距离 $\lambda_{eff} \ll \xi_0$ 上，那么积分得出 $(4\pi/3)\lambda_{eff}\boldsymbol{A}$。将这与 $j_s \approx -(\mu_0\lambda_{eff}^2)^{-1}\boldsymbol{A}$ 相结合，得到 λ_{eff} 的估计值，即 $\lambda_{eff}^3 \approx \xi_0\lambda_L^2(0)$。

表4-2表明 $\xi_0 \approx 0.1$ 到 $1\mu\text{m}$。因此，ξ_0 可以大于电子弹性散射平均自由程 l，特别是在合金中。弹性散射不除去 Cooper 对的相干性，但减小距离 ξ，在这个 ξ 上 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')$ 对 $j_s(\boldsymbol{r})$ 有贡献(对这个问题的讨论，见 De Gennes，1966；p. 219)。Pippard 猜想 $\xi^{-1} = \xi_0^{-1} + (\alpha l)^{-1}$，$\alpha$ 是可调参数，可证明 $\alpha = 1.33$。这个 ξ 该代替方程(4-17)中 ξ_0。在 l 极端小的情况下，被称为脏极限($l \ll \xi_0$)，方程(4-17)的积分得出 $(4\pi/3)\alpha l$，由此得出在这个极限下穿透深度：

·p. 333·

表4-2　一些元素超导体的穿透深度和相干长度(nm)

超导体	$\lambda_L(0)$		ξ_0
	理论数据	实验数据	
Al	16	51	1360
Cd	110	130	760
In	40	40—64	250—350
Nb	39	31	39
Pb	37	39—63	51—96
Sn	34	52	94
V	39	38	46

$$\lambda_d = \lambda_L(0)[\xi_0/(\alpha l)]^{1/2} \tag{4-18}$$

像后文中将要见到的那样，对于超导技术来说，上式是重要的结果。它表明 λ_d 随着金属合铸而增加。另一方面，通过金属合铸可以调整电子密度和态密度，使得 T_c 上升和 v_F 下降，造成 ξ_0的值小，见 Gladstone 等(1969)。对于所有的实用超导体，条件 $\lambda_d \gg \xi_0$都是满足的。更广泛的讨论和与实验的比较，参照 Meservey、Schwartz(1969)和 Tinkham(1975)。

4.2.6 隧道贯穿和 Josephson 效应

当超导体与正常导体被非常薄(≈2nm)的绝缘层，通常是纯氧化物所隔开时，出现了有趣的特性。在零温和偏压 $|V|<\Delta_0$时，这个装置(SIN 隧道结)明显地不传导。可是因为在超导体的能隙边缘有可用的单电子态，所以只要 $|V|>\Delta_0$，就探测到急剧增加的电导，见图4-4(a)。在超导体中电导测定态密度，如果用 eV/Δ 代替 E/Δ，那么它的特性使人联想到图4-2中 $N(E)$的特性，见图4-4(b)。事实上，在升高的电压上，实际的测量显示了比较多的特征，它联系的事实是：能隙方程依赖于电子-声子相互作用和超导体声子模的详细情

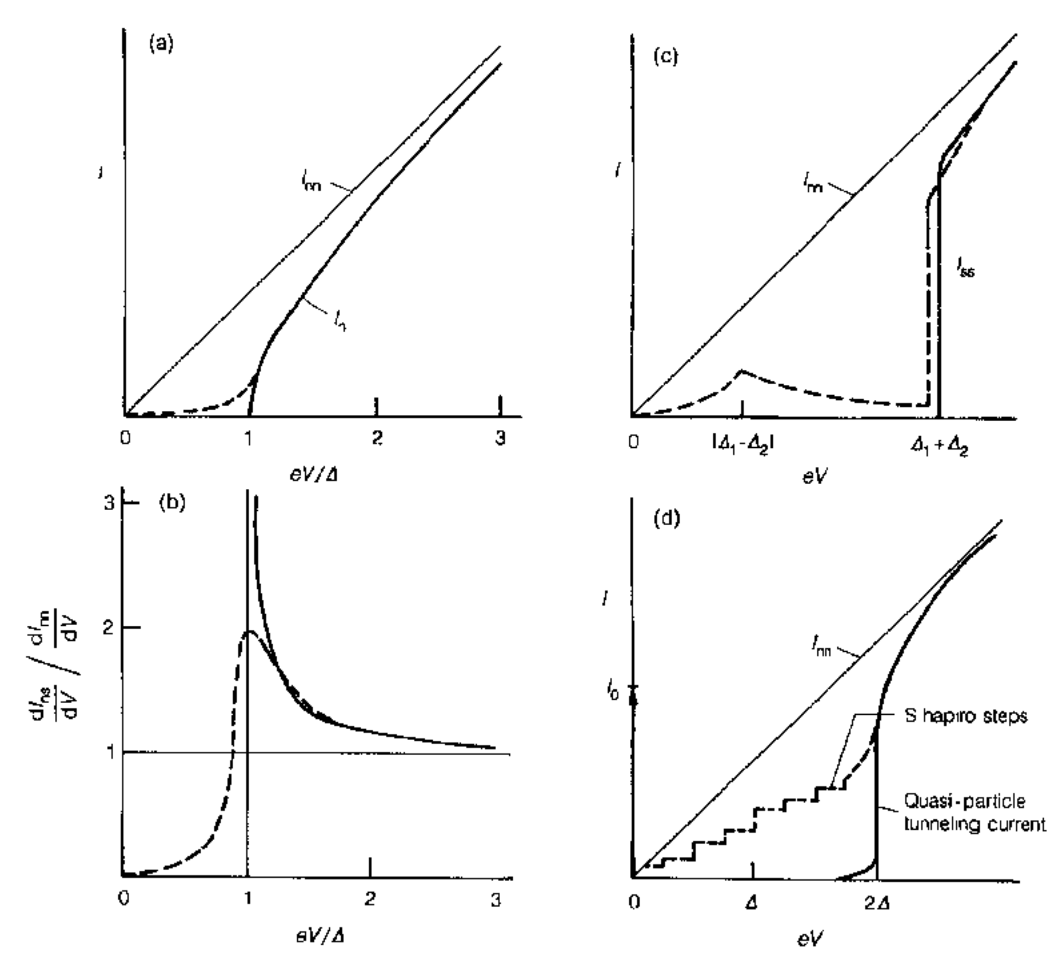


图4-4　各种类型隧道结特性。下标 n 和 s，表示结的正常和超导分量。
(a)正常导体-超导体隧道结 I-V 特性；(b)正常导体-超导体隧道结微分电导；(c)超导体-超导体隧道结 I-V 特性，实线指 $T=0$；虚线指有限温度；(d)零压下 Cooper 对的 Josephson 隧道电流与 Josephson 隧道结准粒子隧道电流的比较。点线表示间隔为 $\Delta V=\hbar\omega/2e$ 的 Shapiro 台阶

况。在 BCS 理论中忽略了这些细节。通过使用反演方案(见 McMillan 和 Rowell,1969),隧道实验对声子谱提供了有用的信息。在比较高的温度,热激发中正常激发贡献将抹掉 $T=0$结果的明显特征,像在图4-4中用虚线所描绘的那样。

•p. 334•

至于单电子隧道贯穿,超导体-绝缘体-超导体(SIS′)隧道结具有相似的表现。容易理解,对于具有不同能隙的超导体,在 $eV=|\Delta_1-\Delta_2|$和 $\Delta_1+\Delta_2$两处现在都出现了电导异常,如图4-4(c)。除了单电子隧道贯穿,在 SIS′结中成对隧道贯穿同样是可能的,虽然看起来好像成对隧道贯穿的幅度将是非常小的。1962年 Josephson 证明实际上由于成对隧道贯穿过程的相干性,单粒子和成对隧道贯穿的幅度是成比例的,见 Josephson(1965)和 Anderson(1964)。从第一性原理得出预言:结上是零电压时,超导体 S′和 S 中 BCS 波函数的位相差 $\Delta\phi=\phi_2-\phi_1$引起了超导隧道电流,见图4-4(d)。忽略磁场的作用,通过结的电流密度是

$$j = j_0 \sin\Delta\phi \tag{4-19}$$

j_0由 Ambegoakar 和 Baratoff(1963)推出:

$$j_0 = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR_n}\tanh\frac{\Delta(T)}{2k_BT} \tag{4-20}$$

•p. 333•

这里 R_n 是结的单位面积正常态电阻。在有平行于结的磁场时,跨过结的位相差也依赖于矢势,引起最大电流随着结中所含磁通量 Φ 作 Fraunhofer 类调幅。在磁通量子 $\Phi_0=2.07\times10^{-15}$Weber 的倍数值处,出现零值 j(见4.3.4节)。这个“Fraunhofer”图像还构成了 dc Josephson 效应的一个最有说服力的证据。

当在结上外加电压时,出现了 ac Josephson 效应。此时成对隧道贯穿含有2eV 的能量改变,它必须通过发射能量 $\hbar\omega=2eV$ 的光子来补偿,此能量与位相差 $\Delta\phi$ 的快速振荡有关。它们之间的关系是

$$\frac{\partial\Delta\phi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} = \omega \tag{4-21}$$

与快速振荡有关,成对隧道贯穿现在包含能量改变$2eV$,这不是不通过发射能量 $\hbar\omega=2eV$ 代入方程(4-19),显示出当外加 dc 电压时,每 μV 引起频率为483.593726MHz 的 ac 电流。Shapiro(1963)获得了 ac Josephson 效应的第一个实验证据,他在一个 Josephson 结的 dc 隧道贯穿特性曲线上,观测到了电流台阶,在电压是 $\hbar\omega/2e$ 的精确整数倍时,这个结受到频率为 ω 的微波辐照,如图4-4(d)中所见。对于比较详细的情况,例如关于场效应和 Josephson 效应的实际应用,见 Solymar(1972)和 Van Dutzer 与 Turner(1981)。Wolf(1989)广泛详尽地回顾了因电子能谱学而对隧道结的开发。

4.2.7 大块超导体热力学

为了保持 Meissner 态 $B=0$,要根据外加磁场产生超导屏蔽电流。在热力学临界场 H_c,屏蔽电流的动能等于凝聚能。因此,$H_c(T)$标志着超导与正常态之间的相边界。它可以从简单的热力学考虑获得。在场 H(忽略退磁效应)中大块超导体(尺度$\gg\lambda$)的 Gibbs 自由能密度g 是由下式给出:

$$dg = -sdT - \mu_0 \boldsymbol{M} \cdot d\boldsymbol{H} \tag{4-22}$$

s 是熵密度。在相边界我们有$g_s = g_n$。在常数 T 时，对方程(4-22)积分之后，利用 $M = -H$，在正常态取 $M=0$，由此得出：

$$\begin{aligned} g_{sn}(T, H=0) &= g_s(T,0) - g_n(T,0) \\ &= -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(T) \end{aligned} \tag{4-23}$$

因为 $f=g+\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}$ 和在 $H=0$时推出g_{sn}，所以上式与方程(4-6)是相同的。熵差是用 $s=-(\partial g/\partial T)_H$所确定，它给出：

$$s_s(T,0) - s_n(T,0) = \mu_0 H_c(T)\frac{dH_c}{dT} \tag{4-24}$$

注意在 $T=0$和 $T-T_c$ 时，都有 $s_s=s_n$，且在$0<T<T_c$ 时，$s_s<s_n$。这意味着零场相变是二阶的，即在 T_c 时没有潜热：$Q=T(s_n-s_s)=0$。由 $C=T(\partial s/\partial T)_H$ 得到比热差：

$$C_s - C_n = \mu_0 T\left[\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 + H_c(T)\frac{d^2H_c}{dT^2}\right] \tag{4-25}$$

计算 T_c 时方程(4-25)得出 T_c 时比热突变(4.2.3节)：

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = \frac{\mu_0}{\gamma}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2_{T_c} \tag{4-26}$$

·p. 336·

从方程(4-8)和(4-9)推出：对于 BCS 超导体，$\Delta C/\gamma T_c$ 是一个普适常数，即1.43(见表4-1)。

4.2.8 拆对电流

从4.2.7节的介绍中，可以推出 H_c/λ 是与超导体能支持的最大电流密度，即拆对电流 j_0有关的。以速度 $v_c=\Delta_0/(mv_F)$运动的 Cooper 对的相干分解相应于：

$$j_0(0) \approx \left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{1/2}\frac{H_0}{\lambda_L(0)} \tag{4-27}$$

只有部分对运动在电流方向上。而且在比方程(4-27)所给出的稍微(百分之2)大的电流密度时，超导电性被破坏。j_0的值具有数量级$10^{12}\,A/m^2$。见 Tinkham(1975)和 Abrikosov(1988)。

4.3 金兹堡-朗道(GL)理论

4.3.1 中间态

Meissner-Ochsenfeld 效应为在轴向磁场中，长圆柱形超导体的磁特性提供了简单的描述：直到 $H=H_c$，磁化强度随着 $M=-H$ 线性增加，在 H_c 时它降到零。如果圆柱是放在横向场中，出现了比较复杂的情况。退磁效应导致一个内场：

$$H_i = H - DM = H + DH \tag{4-28}$$

D 是退磁因子(对于在横向场中长圆柱体是0.5)。在 $H=0.5H_c$ 时，内场已经达到 H_c。可是因为还没有达到总凝聚能，这不导致正常态。代替的是形成了由交替的正常-超导(ns)层组成的中间态。在每一个 ns 交界面，局域场在 λ 范围内指数衰减，见图4-5，因此每单位

面积获得了场能$-\lambda\mu_0 H_c^2/2$。不太可能在交界面处，n_s突然降到零。代替的是假设：以数量是$\xi\mu_0 H_c^2/2$的凝聚能为代价，在距离ξ范围内，n_s逐渐衰减。为了形成平衡，与交界面有关的是净表面能$(\xi-\lambda)\mu_0 H_c^2/2$。如果这个量是负的$(\lambda>\xi)$，中间态将是不稳定的。实际上在下临界场$H_{c1}$，将假设超导体有一个完全不同的态，即混合态(见4.3.7节)。可以在金兹堡和朗道(1950)发展的唯象理论框架下，处理n_s随空间变化的情况。

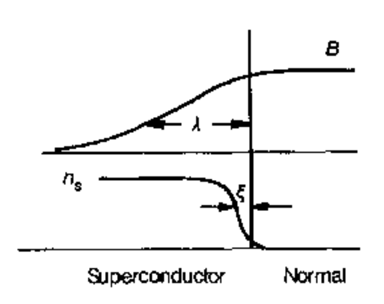


图4-5　对于$\lambda\gg\xi$的情况，在正常导体-超导体交界面处，磁场和对密度的变化

4.3.2　金兹堡-朗道自由能

在二阶相变中，自由能可以写成序参数的级数展开。对于超导体，这个在$T\approx T_c$时应用此方法。序参数的自然选择是Cooper对密度$n_s/2$。借助于

$$n_s = 2|\psi|^2 \tag{4-29}$$

这是依据超导电子的宏观波函数：

$$\psi(r) = \psi_0(r)e^{i\varphi(r)} \tag{4-30}$$

来表达的。为了体现ψ的刚性，反对空间涨落及局域超导电流和场的作用，金兹堡-朗道(GL)对自由能密度f_s，提出下述表达式：

$$f_s - f_{n0} = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{4m}\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - 2eA\right)\psi\right|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} \tag{4-31}$$

这里f_{n0}是在零场下正常态自由能密度。表达式(4-31)的前面两项描述了没有场时均匀超导体的情况。问题的物理过程要求：当$T\geqslant T_c$时$n_s=0$，$T<T_c$时$n_s>0$，和$n_s\to\infty$时$\partial f_s/\partial n_s>0$，另外$n_s=\infty$将总是给出最低的能量。因此该有

$$\alpha(T) = -\alpha_0(T_c - T),\quad \alpha_0 > 0, \beta > 0 \tag{4-32}$$

相应于n_s求极小值，又利用方程(4-23)，导出：

$$\psi_\infty^2 \equiv -\frac{\alpha}{\beta} \tag{4-33}$$

$$\mu_0 H_c^2 = \alpha^2/\beta \tag{4-34}$$

由此得出β仅微弱地依赖于温度，这是因为$T\approx T_c$时$H_c\propto(T_c-T)$。

表达式(4-31)的第四和第三项表示与场、电流和ψ的梯度有关的能量。在这一点上，该注意到表达式(4-31)的形式保证了规范不变性。规范变换$A'=A+\nabla\chi$是通过ψ的位相依照：

$$\phi' = \phi + (2e/\hbar)\chi \tag{4-35}$$

改变来补偿的。利用方程(4-30)，第三项可以重写成梯度部分和动能部分的和：

$$\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - 2eA\right)\psi\right|^2 = h^2(\nabla\psi_0)^2 + (\hbar\nabla\phi - 2eA)^2\psi_0^2 \tag{4-36}$$

选择ψ是实数的规范，第二项可以简单地等于经典动能密度，导出：

$$(e^2/m)A^2\psi_0^2 = \frac{1}{2}mv_s^2 n_s = (mj_s^2/2e^2 n_s) \tag{4-37}$$

由此导出了方程(4-10)和穿透深度定义的推广，穿透深度现在可以依赖于位置和场(证明见下一节)：

$$\lambda_{\text{eff}}^2 = \frac{m}{2\mu_0 e^2 |\psi|^2} = \frac{m}{2\mu_0 e^2 \psi_0^2} \tag{4-38}$$

结合方程(4-33)，(4-34)和(4-38)，且用 ψ_0代替 ψ_∞，可以推出 $\alpha(T)$和 $\beta(T)$的表达式：

$$\alpha(T) = -\frac{2\mu_0^2 e^2}{m} H_c^2(T) \lambda_{\text{eff}}^2(T) \tag{4-39}$$

$$\beta(T) = \frac{4\mu_0^3 e^4}{m^2} H_c^2(T) \lambda_{\text{eff}}^4(T) \tag{4-40}$$

4.3.3 金兹堡-朗道方程

GL 表达式依赖于材料参数 α 和 β 以及"场"$\psi(r)$和 $\boldsymbol{A}(r)$。为了找到这些"场"，在超导体内求积表达式(4-31)得到 GL 能量，然后相对于 ψ 和 $\boldsymbol{A}$ 求极小。让表面项等于零(4.3.13节)，GL 推出了 ψ 和 $\boldsymbol{A}$ 的两个耦合微分方程：

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{4m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla - 2e\boldsymbol{A}\right)^2\psi = 0 \tag{4-41}$$

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \boldsymbol{b} = \frac{e\hbar}{2\mathrm{i}m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{2e^2|\psi|^2}{m}\boldsymbol{A} \tag{4-42}$$

显然存在着大量取决于物理环境和边界条件的解。利用方程(4-30)，第二个 GL 方程可以简化为

$$\boldsymbol{j} = \frac{e}{m}(\hbar \nabla \phi - 2e\boldsymbol{A})\psi_0^2 \tag{4-43}$$

对于实序参数，由此导出方程(4-38)中 λ_{eff}的定义。应该注意到 GL 方程是局域方程，对于$(T_c - T) \ll T_c$ 有效，虽然经常在这个状态之外使用它们而没有引起大的错误。因此对于理论研究，它们经常提供了一个好的起点。可是 GL 方程在描述长度尺度小于 ξ_0的过程时，例如边界效应时是不适当的。由于这个原因，人们不得不依靠这些方程的微观形式，这种形式是由 Gor'kov 在1959年推出的(Gor'kov，1959，1960)，且由 Werthamer 所考察(1969)。微观理论也包括杂质散射效应。

4.3.4 磁通量子化

假定人们想知道由空的超导圆柱体所包围的磁通量。如果在外场被完全屏蔽掉，即 $j=0$，且 ψ_0是均匀的区域内，沿着一条回路积分方程(4-43)，人们得出：

$$\frac{\hbar}{2e}\oint \nabla \phi \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \oint \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \Phi \tag{4-44}$$

为了确保 ψ 是 r 的单值函数，位相由系数2π 来确定，即 $\oint \nabla \phi \mathrm{d}\boldsymbol{l} = n2\pi$，由此得出 $\Phi = n\Phi_0$，磁通量子：

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} \tag{4-45}$$

因此，回路所含的磁通量是 Φ_0的整数倍。可是，如果所取回路接近表面，$j \neq 0$，引起类磁通

量子化：

$$\Phi + \mu_0\lambda_{eff}^2 \oint \boldsymbol{j} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = n\Phi_0 \tag{4-46}$$

4.3.5 特征长度标度

我们已见 λ_{eff}是决定场、矢势和超导电流变化的长度标度。当 ψ_0^2小时，λ_{eff}可以变得非常大(见4.3.10节)。让 $A=0$，忽略场效应，从方程(4-42)推出序参量变化的长度标度。通过定义约化序参量 $f(r)\equiv\psi/\psi_\infty$，得出$(\hbar^2/4m|\alpha|)\nabla^2 f+f-f^3=0$。这个方程的解在距离 $\xi(T)$内衰减掉，$\xi(T)$是 GL 相干长度，由下式定义：

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{4m|\alpha|} \tag{4-47}$$

该注意的是 $\xi(T)$不同于 Pippard 或者 BCS 相干长度 ξ_0，ξ_0是与 Cooper 对的寿命 $\tau_c\approx\xi_0/v_F$ 相关的。在 $l\ll\xi_0$的有杂质超导体中，弹性散射不破坏 Cooper 对的位相相干性，但是保持超导有序的距离现在是由扩散长度$(D\tau_c)^{1/2}\approx(l\xi_0)^{1/2}$来决定。因此在脏超导体中，$\xi\approx(l\xi_0)^{1/2}$。

结合方程(4-39)，(4-45)和(4-47)得到联系不同参量的、有用的表达式：

$$\Phi_0 = 2^{3/2}\pi\mu_0 H_c(T)\xi(T)\lambda_{eff}(T), \quad T\approx T_c \tag{4-48}$$

对于 $T=0$，可以推出相似的表达式：

$$\Phi_0 = (2/3)^{1/2}\pi\mu_0 H_0\xi_0\lambda_L(0) \tag{4-49}$$

现在我们可以利用方程(4-8b)，(4-16)和(4-18)，得出：

$$\lambda_{eff}(t) = \lambda_L(t) = \frac{\lambda_L(0)}{[2(1-t)]^{1/2}};$$

$$\xi(t) = \frac{0.74\xi_0}{(1-t)^{1/2}} \quad (纯的) \tag{4-50}$$

$$\lambda_{eff}(t) = \left[\frac{\lambda_L^2(0)\xi_0}{2.66l(1-t)}\right]^{1/2};$$

$$\xi_0 = \frac{0.855(\xi_0 l)^{1/2}}{(1-t)^{1/2}} \quad (脏的) \tag{4-51}$$

随着杂质浓度增加，λ 增加而 ξ 减小。因此合铸金属，也许引起所造成的具有相当不同物理性质的 ns 交界面的能量改变符号(4.3.6节)。这种性质上的改变，可以由一个无量纲的参量来比较直接地描述，这个参量在 T_c 时不发散，即由下式定义的 GL 参量 κ：

$$\kappa \equiv \frac{\lambda_{eff}}{\xi} = \begin{cases} 0.96\lambda_L(0)/\xi_0 \equiv \kappa_0 & (纯) \quad (4\text{-}52) \\ 0.715\lambda_L(0)/l & (脏) \quad (4\text{-}53) \end{cases}$$

对于弱耦合超导体，已由 Gor'kov(1958a，b；1959a，b；1960)推出了 κ 的严格的杂质依赖关系。他推出

$$\kappa = \kappa_0\chi^{-1}(\rho_d) \tag{4-54}$$

这里 $\rho_d=0.882\xi_0/l$，$\chi(\rho_d)$是 Gor'kov 函数($\rho_d=0$时，$\chi=1$；$\rho_d\gg1$时，$\chi=1.33l/\xi_0$)。由 Goodman(1964)给出了一个有用的经验关系式：$\kappa=\kappa_0+2.4\times10^6\rho\gamma^{1/2}$，$\rho$ 的单位是 $\Omega\cdot\mathrm{m}$ 和 γ 是 $\mathrm{J\cdot m^{-3}\cdot K^{-2}}$。在4%之内它是准确的。

4.3.6 成核场

在外场中，作为二阶相变的超导电性成核，就是方程(4-41)的线性形式的必然结果，即忽略 β 项。这个线性方程是与均匀场中，带电粒子薛定谔方程相同，且后者沿着 z 轴具有能量本征值：

$$-\alpha=\frac{1}{2}mv_z^2+\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar e\mu_0 H}{m},\quad n\geqslant 0 \tag{4-55}$$

通过选择 $v_z=0$和 $n=0$，在最大 H 值时，获得最小本征值$-\alpha>0$。利用方程(4-47)，成核场可以表达成：

$$\mu_0 H_{c2}=\frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \tag{4-56}$$

代入方程(4-48)，有

$$H_{c2}=\varkappa\sqrt{2}H_c \tag{4-57}$$

在减小的场中，当 $H-H_{c2}$时，超导电性将自发地成核。如果 $\varkappa>2^{-1/2}$，那么 $H_{c2}>H_c$，有利于$|\psi|^2$从零逐渐增大的状态。对于 $\varkappa<2^{-1/2}$，以在 H_c 时序参量跳到 ψ_∞^2为特点的一阶相变，优先于二阶相变。可是过冷可以推迟相变到 $H_{c2}<H_c$。在这一点上，变得清楚的是应该区分两种类型的超导体：第一类 $\varkappa<0.7$，且有像在4.2.7节所讨论的磁相图，而第二类 $\varkappa>0.7$。第二类超导体的特性是下述各节的主题。

•p.340•

在结束这一节时，应该注意到在理想情况下，表面成核可以发生在更加高的场 H_{c3}。它在厚度为 ξ 的层内，引起了表面超导电性。在 Saint-James 等(1969)的工作中广泛详尽地描述了这个问题。这个效应仅发生在场是平行于表面时，这个表面也应具有高的质量。对于圆柱面，所发现的成核场是 $H_{c3}=1.70H_{c2}$。

4.3.7 Abrikosov 涡旋格子

1957年 Abrikosov 给出了在场 $H\lesssim H_{c2}$时，第二类超导体 GL 方程的解，也可以见 Abrikosov(1988)。对于 $\varkappa>0.7$，ns 交界面的能量是负的，于是由于这个原因，交替 ns 区域的结构应有最低的能量。在 n 区域$|\psi|^2=0$，在 s 区域它是有限量，但远小于 ψ_∞^2。由于对称性，ns 层状结构不是非常适当的。实际上，它被证明比由 Abrikosov 所假设的结构有更大的能量，后者是由$|\psi|^2=0$且平行于外场的线的周期格子所组成。在线的位置上，由于绕着线环流的超导电流的作用，场在距离 λ 内穿透和衰减。因此引进了涡旋格子(VL)的名称。

VL 的几何形状尚需确定。可以证明电流分布图与等$|\psi|^2$值的线一致，相关的场 b_s 是由下式给出：

$$b_s=-(\mu_0 H_{c2}/2\varkappa^2)f^2 \tag{4-58}$$

且 $f^2=|\psi|^2/\psi_\infty^2$。在一个 VL 晶胞上平均以后，方程(4-58)得出感应强度 $B=\mu_0 H+\bar{b}_s$ 和磁化强度 $M=\mu_0^{-1}B-H$。由于周期性，每条线是由 $j_s=0$的回路所围绕，因此含有量子化数量的磁通量，实际上是一个通量量子。因此，磁通线和磁通线格子的名字同样经常被使用。通过对自由能求极小，Abrikosov 得到关系式：

$$\overline{f^4}\left(1-\frac{1}{2\kappa^2}\right)-\overline{f^2}\left(1-\frac{H}{H_{c2}}\right)=0 \tag{4-59}$$

引进几何形状参量：

$$\beta_A=\overline{f^4}/(\overline{f^2})^2 \tag{4-60}$$

现在可以容易地得到磁化强度和自由能密度：

$$-M=\frac{H_{c2}-H}{\beta_A(2\kappa^2-1)}=\frac{B_{c2}-B}{\mu_0[1+\beta_A(2\kappa^2-1)]} \tag{4-61}$$

$$g_s(H)=g_n(H_{c2})+\frac{1}{2}\mu_0(H_{c2}^2-H^2)-\frac{\mu_0(H_{c2}-H)^2}{2\beta_A(2\kappa^2-1)} \tag{4-62}$$

在这些表达式中，κ 通常表示成 κ_2；在方程(4-57)中 κ 表示成 κ_1。在低温下，像从微观理论所推出的那样，它们可能互相稍微不同。

从方程(4-62)推出：具有最小 β_A 的 VL 几何形状也有最低的能量。Saint-James 等(1969)说明了 β_A 怎样随 VL 元胞的形状改变。对于晶格常数为 $a_\square=(\Phi_0/B)^{1/2}$的方格子，$\beta_{A\square}=1.18$。对于晶格常数为

$$a_\triangle\equiv a_0=(2/\sqrt{3})^{1/2}(\Phi_0/B)^{1/2} \tag{4-63}$$

·p. 341·

的六角格子，它单调减小到 $\beta_{A\triangle}=1.16$。注意两种构型的能量差仅是百分之二。这意味着 VL 容易切变。缀饰实验(Brandt 和 Essmann，1987)确实已经证明六角格子是优先的。有时候在低场中，在具有立方晶格点阵的材料中，能探测到方格子。通常也观测到大量的无序。后者是由超导体晶格中缺陷所引起。这些缺陷局域地改变自由能，引起 VL 钉扎(4.4节)。为了估算缺陷(钉扎中心)的力，决定性的是去了解$|\psi|^2$的空间变化。结果证明在非常好的近似下，Abrikosov 解可以写成(Saint-James 等，1969)：

$$f^2\approx\left(1-\frac{B}{B_{c2}}\right)\left\{1-\frac{1}{3}\left[\cos k_0\left(x-\frac{y}{\sqrt{3}}\right)+\cos k_0\frac{2y}{\sqrt{3}}+\cos k_0\left(x+\frac{y}{\sqrt{3}}\right)\right]\right\} \tag{4-64}$$

这里取 x 轴沿着 VL 的密堆积方向和 $k_0=2\pi/a_0$。

4.3.8 单涡旋性质和下临界场

在低场下，Meissner 态占优势，直到下临界场 H_{c1}。在 H_{c1}时，第一个涡旋在表面产生，然后进入材料内。这个场 H_{c1}由 $G_M=G_{ms}$来确定(M，ms 分别表示 Meissner 和混合态)。如果单涡旋每单位长度的能量是 U_v，L 是涡旋的长度，从 $G=F-\int\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{B}\cdot d^3r$，推出 $F_M/L=F_M/L+U_v-H_{c1}\Phi_0L$。因此，

$$H_{c1}=U_v/\Phi_0 \tag{4-65}$$

U_v 可以从方程(4-31)得出。如果核心的贡献可以忽略，即如果 $\xi\ll\lambda$(London 极限)，只有两项保留下来：场能和超导电流的动能。这些项在除去涡旋核心($r=\xi$)的超导体内积分。最后的表达式含有在 $r=\xi$ 处确定的 b 和 $db/dr\propto j_s$ 的乘积。它们来自扩展的 London 方程：

$$\boldsymbol{b} + \lambda^2 \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{b} = \boldsymbol{\Phi}_0 \delta_2(\boldsymbol{r}) \tag{4-66}$$

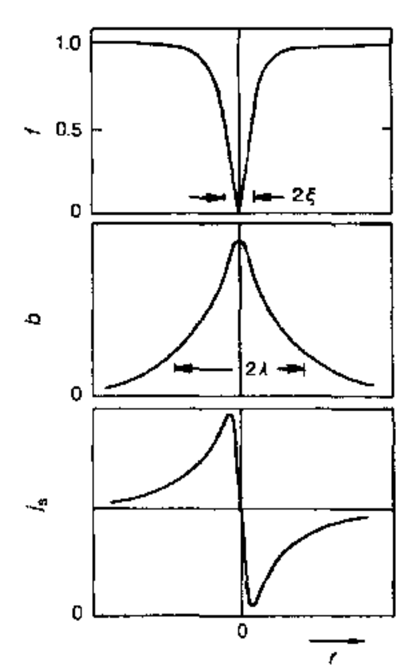


图4-6 对于一个隔离的涡旋($B < 0.2B_{c2}$),约化序参量 f(上图)、局域场 b(中图)和电流密度 j_s(下图)的变化

上式右边表达的事实是每个涡旋含有一个磁通量子。在柱坐标中,方程(4-66)的解是

$$\boldsymbol{b}(r) = \frac{\boldsymbol{\Phi}_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad r > \xi \tag{4-67}$$

上式 $K_0(z)$ 是零阶虚宗量 Hankel 函数。当 $z \to 0, K_0 \sim \ln z$;当 $z \gg 1, K_0 \sim z^{-1/2} e^{-z}$。图4-6是这个解、电流分布和约化序参量的草图。最后的结果是

$$U_v = \frac{\Phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2}(\ln\kappa + 0.50) \tag{4-68}$$

上式右边的第二项含有一个小的核心贡献。注意:因为 $U_v \propto \Phi_0^2$,每个涡旋一个磁通量子给出最低的能量。最后我们得出

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}(\ln\kappa + 0.50)$$

$$= \frac{H_c}{\kappa\sqrt{2}}(\ln\kappa + 0.50) \tag{4-69}$$

将上式与方程(4-57)结合,我们发现 $H_{c1}H_{c2} \approx H_c^2 \ln\kappa$。这个 κ 通常称之谓 κ_3。从方程(4-67)和(4-69)推出:在涡旋核心的场大约是外加场的两倍,即 $b(0) \approx 2\mu_0 H_{c1}$。由 Kramer,Pesch,Watts-Tobin 和 Brandt 得出了精确解,也包括 $\xi \approx \lambda$ 的情况,进一步的详情见 Brandt 和 Essmann(1987)。

4.3.9 涡旋相互作用和磁化曲线

加上场分布图,对除去涡旋核心的扩展 London 方程进行积分,可以得出:在高 kappa 极限下,两个平行涡旋之间的相互作用。结果是

$$U_{12} = \frac{\Phi_0 b_1(r_2)}{\mu_0} = \frac{\Phi_0^2}{2\pi\mu_0\lambda^2} K_0\left(\frac{r_{12}}{\lambda}\right) \tag{4-70}$$

这里 $b_1(r_2)$ 是涡旋1在另一个涡旋的核心位置 r_2 处的场,r_{12} 是它们之间的距离。相互作用是排斥的;通过取梯度得出力,导出非常一般的表达式

$$\boldsymbol{f} = \boldsymbol{j}_s \times \boldsymbol{\Phi}_0 \tag{4-71}$$

这个关系也描述了:输运电流通过一个在混合态的超导体,而施加在涡旋上的驱动力。

在 H_{c1},通过加相互作用项,到 Gibbs 自由能,又相对于 B 求极小值,可以推出磁化强度。当场正好在 H_{c1} 之上,只考虑最近邻相互作用,得出

$$B \approx \frac{2\Phi_0}{3^{1/2}\lambda^2}\left\{\ln\left[\frac{3\Phi_0}{\mu_0\lambda^2(H - H_{c1})}\right]\right\}^{-2}, \quad H \approx H_{c1} \tag{4-72}$$

对于稍微大的场,包括了更多的项(因为 $\lambda > a_0$),于是得出表达式

$$M \approx H_{c1}\frac{\ln(\beta\mu_0 H_{c2}/B)}{\ln\kappa}, H \gtrsim H_{c1} \tag{4-73}$$

和 $\beta=0.381$(De Gennes,1966;p. 71)。方程(4-72)表明：当 $H\to H_{c1}$时,$B\to 0$。当 $\kappa\gg 1$,相变是二阶的。可是当 $\kappa\approx 1$,像在 TaN 合金中,由 Auer 和 Ullmaier(1973)所观测到的那样,在一定的距离 d_0,涡旋相互作用变成吸引的,这导致了以从 $B=0$到 $B_0=(3\Phi_0/4d_0^2)^{1/2}$的跳跃为特征的一阶相变。在图4-7中,给出了几个 κ 值的 $M(H)$曲线,正如Brandt 从GL 方程的数值解中所得出的那样。对于大 κ,线性Abrikosov 解即方程(4-61)向下推广到$2H_{c1}$附近。关于第二类超导体理论和实验的进一步读物,分别查阅 Fetter 和 Hohenberg(1969),以及 Serin(1969)。

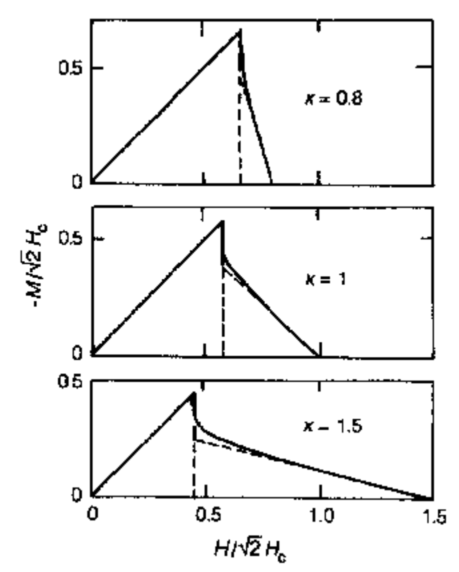


图4-7　具有不同 κ 值的第二类超导体磁化曲线

4.3.10　涡旋格子的弹性常数

涡旋之间的相互作用可以用弹性张量来表达,见 Campbell 和 Evetts(1972)。由于对称性,有三个独立的弹性模量:c_{11}代表压缩形变,c_{44}代表倾斜,c_{66}代表剪变形变。对于大磁通线群(尺寸$>\lambda_h$)的均匀形变,容易给出：

$$c_{11}(k=0)\simeq B^2\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}B}\simeq BH \tag{4-74}$$

$$c_{44}(0)=BH \tag{4-75}$$

$$\lambda_h=\lambda_L(1-b)^{1/2} \tag{4-76}$$

这里 $b\equiv B/B_{c2}$,k^{-1}是形变场的波长。当 $B\approx 0$和 $B\approx B_{c2}$时,可以精确计算切变模量。Brandt已经给出了一个有用的插值公式,见 Brandt 和 Essmann(1987)。对于大 κ,有

$$c_{66}\simeq\frac{B_c^2}{4\mu_0}b(1-0.29b)(1-b)^2,\quad \kappa\gg 1 \tag{4-77}$$

当 $b>0.01$,与其它模量比较给出：

$$\frac{c_{66}}{c_{11}(0)}\simeq\frac{c_{66}}{c_{44}(0)}\simeq\frac{(1-b)^2}{9\kappa^2 b} \tag{4-78}$$

对于 $\kappa>10$,由于切变形变消耗更少的能量,显然它们是主要的。

如果考虑小波长形变,情况相当大地改变。重要的是认识到把形变定义为涡旋核心的位移。在波长小于 λ_h 时,核心的位移从涡旋的场分布和电流分布中分离开来。对于 $\kappa\gg 1$,Brandt 给出：

$$c_{11}(k)\approx c_{11}(0)[(1+\lambda_h^2k^2)(1+\lambda_\psi^2k^2)]^{-1} \tag{4-79}$$

$$c_{44}(k)\approx c_{44}(0)(1+\lambda_h^2k^2)^{-1} \tag{4-80}$$

$$\lambda_\psi^2=\lambda_h^2(2\kappa^2)^{-1} \tag{4-81}$$

对于非常小的波长($\approx a_0$),由上各式导出：

$$c_{11}(k_{Br})\approx c_{11}(0)(1-b)^2/(2\kappa^2 b) \tag{4-82}$$

$$c_{44}(k_{Br})\approx c_{44}(0)(1-b)/(2\kappa^2 b) \tag{4-83}$$

$$k_{Br}^2 = (8\pi/3^{1/2})a_0^{-2} \tag{4-84}$$

这里 k_{Br}是第一 Brillouin 区圆形近似半径。模量有强的色散,且如下所述,从与 c_{66}的比较中看出模量被大大地减小:

$$\frac{c_{66}}{c_{11}(k_{Br})} \approx \frac{2}{9} \tag{4-85}$$

$$\frac{c_{66}}{c_{44}(k_{Br})} \approx \frac{2}{9}(1-b) \tag{4-86}$$

最后,因为对于任何波长的切变形变,B 是不变的,所以 c_{66}的色散是小的。

4.3.11 薄膜的临界性质

·p. 344·

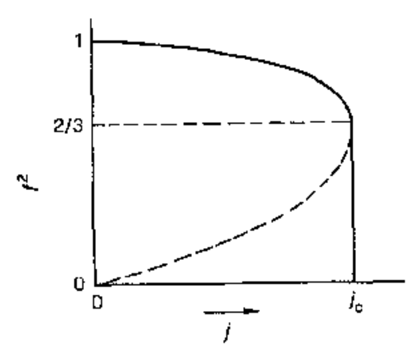


图1-8 在薄膜中,作为电流密度的函数约化序参量,在临界电流,f^2突然降到零

与大块样品的临界性质相比,薄膜的临界电流和临界场,特别当膜厚 d 比 ξ 和 λ 都小时,是相当不同的[见 Tinkham(1975)和 Abrikosov(1988)对中间状态的讨论]。在自由能等式(4-31)中,梯度项,在平行场中也包括场项,现在可以忽略;$|\psi|^2$和 j_s 是均匀的。在固定的 v_s,相对于$|\psi|^2$求极小值,得出

$$f^2 = |\psi|^2/\psi_\infty^2 = 1-(m/|\alpha|)v_s^2 \tag{4-87}$$

$$j_s = 2e|\psi|^2 v_s$$
$$= 2e\psi_\infty^2(|\alpha|/m)^{1/2}f^2(1-f^2)^{1/2} \tag{4-88}$$

当 $mv_s^2=|\alpha|/3$和 $f^2=2/3$时,达到最大电流密度 j_c。在图4-8中,给出了当 j 增大时,f^2怎样逐渐减小,直到 j 增大到 j_c,f^2突然降到零。利用方程(4-47)和(4-48)得出:

$$j_0(T) = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\frac{H_c(T)}{\lambda_{eff}(T)}, \quad T \approx T_c \tag{4-89}$$

上式表明 $j_0 \propto (1-t)^{3/2}$。注意在等式(4-27)中,$j_0(0)$有不同的数字常数。

垂直于薄膜的成核场是 $H_{c\perp}=H_{c2}$。通常 H_{c2}大于大块样品值,这是因为表面散射减小了电子平均自由程,增大 κ。对于平行情况,由于需要非常小的(相当于$(d/\lambda)^2$)抗磁屏蔽能,加强了成核场。如上文所述的相似方法,但保留场能,得出:

$$f^2 = 1-\frac{d^2H^2}{24\lambda^2H_c^2} \tag{4-90}$$

当 $f^2=0$时,膜成为正常的,即在场:

$$H_{c\parallel} = 2\sqrt{6}\,\frac{\lambda H_c}{d} \tag{4-91}$$

时,膜在正常态。明显地有 $H_{c\parallel}\gg$大块材料的 H_c,也$\gg$第一类材料。像从方程(4-90)推出的那样,相变是二阶的,可是当 $d>\sqrt{5}\,\lambda(T)$时,相变成为一阶的。在图4-9中,给出了假设 $d\ll\xi(T)$时,作为 $H/H_{c\parallel}$和 d/λ 的函数 f 的特性。当场方向与膜表面之间的夹角是 θ 时,由下式隐含确定成核场 $H_c(\theta)$:

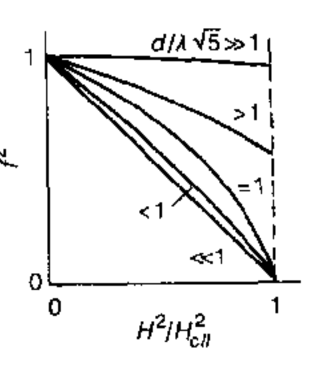


图4-9 对于各种厚度的薄膜,作为约化磁场的函数约化序参量

$$\left|\frac{H_c(\theta)\sin\theta}{H_{c\perp}}\right| + \left(\frac{H_c(\theta)\cos\theta}{H_{c\parallel}}\right)^2 = 1 \tag{4-92}$$

这个表达式在 $\theta=0$时，产生了 $H_c(\theta)$的一个歧点，这与实验相当一致。

4.3.12 微观背景和邻近效应

虽然金兹堡-朗道理论是非常有用的，但它不能够描述小于 ξ_0的长度尺度上的现象，也不能够描述(磁)杂质和边界效应。Gor'kov 能够给出 GL 理论的微观证明，因此提供了框架，去处理第二类超导体的大量特性。例如由于电子的泡利顺磁性而对 H_{c2}的限制。在强场中，电子自旋喜欢同场排列一致，分解了成对态。分解成对态的场是

$$\mu_0 H_p(0)/T_c = 1.84(\mathrm{T/K}) \tag{4-93}$$

这个限制可以部分地被自旋-轨道散射效应所缓和(Saint-James 等，1969)。小心测量 $H_{c2}(T)$提供了一个方法，去估算这种散射效应的弛豫时间。另一个例子是 T_c 时 H_{c2}的斜率，在脏的情况下($l\ll\xi$)，这个斜率依据下式与电子扩散系数 $D=v_Fl/3$，$T=0$时电阻率 ρ_0，以及 $N(0)$相关：

$$-\mu_0\left(\frac{\mathrm{d}H_{c2}}{\mathrm{d}T}\right)_{T_c} = \frac{4k_B}{\pi eD} = \frac{8}{\pi}ek_BN(0)\rho_0 \tag{4-94}$$

另一个大家熟知的效应是通过加进百分之几的顺磁杂质，而对 T_c 迅速抑制。

从微观理论推出超导态与正常态之间的自由能差，用成对势 $\Delta(\boldsymbol{r})$和矢势 $A(\boldsymbol{r})$表述如下：

$$F_{sn} = \int \mathrm{d}^3r\left[A|\Delta|^2 + \frac{B}{2}|\Delta|^4 + C|\partial\Delta|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0}\right] \tag{4-95}$$

这里 $A=N(0)(1-t)$，$B=0.098N(0)(k_BT_c)^{-2}$，$C=0.55\xi_0^2N(0)\chi(\rho_d)$，和 $\partial=-\mathrm{i}\nabla-(2e/\hbar)\cdot A$。成对势按下式正比于序参量：

$$C|\Delta|^2 \equiv \frac{\hbar^2}{4m}|\psi|^2 = \mu_0H_c^2\xi^2|f|^2 \tag{4-96}$$

对计算晶格缺陷处涡旋的钉能，方程(4-95)被证明是非常有用的(4.4.2节)。方程(4-41)的微观对应式是 $\Delta(\boldsymbol{r})$的非局域自恰表达式，对于小 Δ，有形式(De Gennes，1966；p.210ff.)：

$$\Delta(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3sK(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})\Delta(\boldsymbol{s}) \tag{4-97}$$

在纯极限时，上述方程函数核 K 有一个变动范围 ξ_0，在脏极限时是$(\xi_0l)^{1/2}$。现在有兴趣的是研究在边界的情况。

在推导 GL 方程时，已经假设了在表面 $\boldsymbol{n}\cdot\partial\psi=0$，这里 $\boldsymbol{n}$ 是垂直于表面的单位矢量。代进 $\psi=\psi_0e^{i\phi}$得出：

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\psi_0 = 0 \tag{4-98}$$

$$\boldsymbol{n}\cdot(\hbar\nabla\phi - 2eA)\psi_0 = 0 \tag{4-99}$$

第一个条件意味着序参量的梯度垂直于表面，第二条件要求没有电流通过表面。对于真空-(或者绝缘体-)超导体交界面这是真实的，但对于正常导体-超导体交界面，它是不可接受的，这是因为此时超导电流可以流过这个交界面。对于用正常金属层包上的隔离超导体，De Gennes 证明：GL 理论可以应用到具有如下边界条件的表面：

$$\boldsymbol{n} \cdot (-\mathrm{i}\hbar \nabla \phi - 2e\boldsymbol{A})\psi = \mathrm{i}\hbar l^{-1}\psi \qquad (4\text{-}100)$$

这里 l 是依据下式与 ψ_0梯度有关的长度：

$$\frac{\mathrm{d}\psi_0}{\mathrm{d}x}(x=0) = l^{-1}\psi_0(x=0) \qquad (4\text{-}101)$$

·p. 346·

已经假设交界面在 $x=0$处。在图4-10(a)中，给出了 $\psi_0(x)$情况的略图。图4-10(b)表示微观实际。Cooper 对可以在正常层穿透到量级为 $\xi_n=\hbar v_{Fn}/k_BT$ 的距离，而正常电子以量级为 $\xi_s=0.18\hbar v_{Fs}/k_BT_c$ 的距离上穿透超导体，抑制成对势。这个效应称之为邻近效应，由 Deutsher 和 De Gennes(1969)给出了比较详细的描述。明显地有：仅 $\Delta(\boldsymbol{r})$的非局域表达式(4-97)可以描述这种情况。

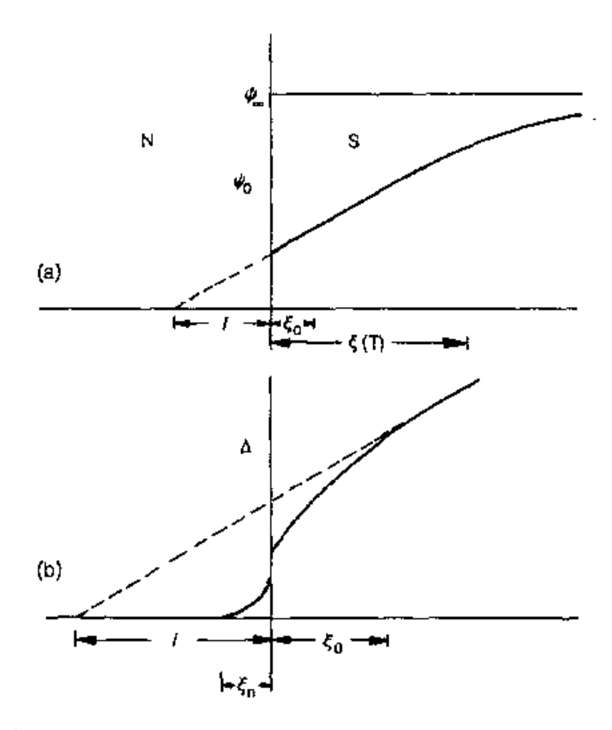


图4-10　在正常金属-超导体交界面序参量的变化。(a)当 $\xi(T)\gg l$ 时唯象描述；(b)微观情况

4.3.13　各向异性超导体

在单晶样品的超导性质中，通常反映了晶体的对称性，例如能隙也许是各向异性的。在过去的几十年中，快速增长的兴趣涉及到研究特殊类超导体单晶，这些超导体是以超导平面被正常层或者绝缘层隔开的层状结构为特征的。其中有高温超导氧化物和有机超导体。大量的兴趣也集中在添加有机分子的 Nb 和 Ta-二硫族化合物，和人工生长的多层膜。随超导平面之间的距离和中间材料的性质面定，平面间的耦合可能变得非常弱，导致了在温度 T^*时，由下式确定的维数交迭：

$$\xi_\perp(T^*) = s/\sqrt{2} \qquad (4\text{-}102)$$

这里 $\xi_\perp$是在垂直于平面的方向上 GL 相干长度。在下文中，下标‖将标明平面内参量；这里忽略在平面内可能的各向异性。对于更完整的分析，见 Clem(1989)，以及 Song 和 Ket-

terson（这一卷，第6章）。各向异性可以由参量：

$$\Gamma = m_{\perp} / m_{\parallel} \tag{4-103}$$

来表达，这里 $m_{\perp}$和 $m_{\parallel}$是对应于平面间隧道贯穿和平面内运动的有效质量。因为从方程(4-38)和(4-47)推出 $\lambda^2 \propto m$ 和 $\xi^2 \propto m^{-1}$，人们得出：

$$\xi_{\perp} / \xi_{\parallel} = \Gamma^{-1/2} \tag{4-104}$$

$$\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel} = \Gamma^{1/2} \tag{4-105}$$

这里我们该注意：方程(4-105)的下标指屏蔽电流的方向。对于大 Γ 值，T^* 可以非常接近 T_c。在 $T^* < T < T_c$ 的范围内，由三维(3D)GL 理论描述各向异性超导体的性质，例如：

$$\mu_0 H_{c2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2}; \quad \mu_0 H_{c2\parallel} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp}} \tag{4-106}$$

$$\mu_0 H_{c1\perp} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{\parallel}^2}\ln(\kappa_{\perp} + 0.50)$$

$$\mu_0 H_{c1\parallel} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp}}\ln(\kappa_{\parallel} + 0.50) \tag{4-107}$$

$$\kappa_{\perp} = \lambda_{\parallel}/\xi_{\parallel}, \quad \kappa_{\parallel} = (\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp} / \xi_{\parallel}\xi_{\perp})^{1/2} \tag{4-108}$$

$$1 - \frac{T^*}{T_c} = \frac{2\xi_{\parallel}^2(0)}{\Gamma s^2} \tag{4-109}$$

·p. 347·

在 T^* 之下，平面之间断开联系，依靠 Josephson 隧道贯穿保持超导电性。在上述表达式中，$\xi_{\perp}$由 s 来代替。对于 $H_{c2}(t)$，明显向上的 $H_{c2} \propto (1-T/T^*)^{1/2}$曲线揭示了它本身的维数交迭，见 Takahashi 和 Tachiki(1986)。另外在2D 状态，H_{c2}的角依赖关系遵守方程(4-92)，在 $H_{c2\parallel}$处有一个歧点。(注意 θ 是场与平面间夹角)。在3D 状态，$H_{c2}(\theta)$曲线是钟状的，同下式一致：

$$\left(\frac{H_{c2}(\theta)\sin\theta}{H_{c2\perp}}\right)^2 + \left(\frac{H_{c2}(\theta)\cos\theta}{H_{c2\parallel}}\right)^2 = 1 \tag{4-110}$$

$H_{c1}(\theta)$的行为是相当复杂的，而且仍然是众多研究的主题。

在各向导性超导体中，涡旋格子具有的性质相当不同于 Abrikosov 格子。屏蔽电流主要是局域在平面内(除了 $H_{\parallel}$)，引起垂直于平面的磁矩 M 和力矩$\propto \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H}$。从力矩的角依赖关系，可以准确地确定力矩 Γ。因为序参量仅可以是超导平面内位置的函数，所以在2D 状态，$H_{\parallel}$的格子由没有正常核心的 Josephson 涡旋组成。在3D 状态对于 $H_{\parallel}$来说，有一个椭球形状的正常核，它像 VL 元胞，在平面方向上被伸展而在垂直方向上被压缩。对于 $H_{\perp}$，Abrikosov 涡旋分解成平面内2D“煎饼”涡旋，这些平面是依赖于 Γ 面弱耦合。由于弱耦合，这种分片现象影响了倾斜模量 $c_{44}(k)$，造成在公式(4-80)中减小一个因子 Γ。对于 $H_{\parallel}$，切向模量 c_{66}被预言变为非常各向异性的，与伸展的涡旋结构有关。所有这些特征对于磁通钉扎和蠕变，所有这些特性产生新结果起了不平常的作用，这是目前深入细致研究的主题(Kes 和 Van der Beek，1991)。

4.3.14 涨落

在二阶相变中，热涨落短暂地产生在 T_c 之上的超导区域和在 T_c 之下的正常区域。这些微滴的典型尺寸对 T_c 之下和之上都是 $\xi(|T_c - T|)$。在 T_c 之上，涨落不仅增大电导率

而且增强抗磁性。涨落也平滑在 T_c 的比热跳跃。当样品在一维或多维上尺寸小于 $\xi(T)$ 时，其温度关系上就期望有有趣的结果。每次用样品尺寸代替系数 $\xi(T)$，在最后的结果中就除去一个因子 $|1-t|^{-1/2}$，例如对于 dc 顺磁导有

$$\sigma'_{3D}(0)=\frac{G_0}{32\xi(0)}\left(\frac{T}{T-T_c}\right)^{1/2},\quad 3D \tag{4-111}$$

$$\sigma'_{2D}(0)=\frac{G_0}{16d}\left(\frac{T}{T-T_c}\right),\quad 2D \tag{4-112}$$

$$\sigma'_{1D}(0)=\frac{\pi G_0\xi(0)}{16A}\left(\frac{T}{T-T_c}\right)^{3/2},\quad 1D \tag{4-113}$$

·p. 348·

这里 $G_0\equiv e^2/\hbar=2.43\times10^{-4}\Omega^{-1}$，$d$ 是膜厚，A 是线的截面。在3D 中，通常电导率增大是非常小的，而且实验上很难观测。可是用灵敏的 SQUID 磁强计，现在在3D 中非常清晰地观测到抗磁性。在 GL 理论的框架内，dc 磁化率的结果是

$$\chi_{3D}=-\frac{\mu_0k_BT}{24\Phi_0^2}\xi(T)\approx10^{-7}(t-1)^{1/2} \tag{4-114}$$

$$\chi_{2D}\approx-\frac{\mu_0k_BT\xi^2}{4\Phi_0^2d}\approx\frac{\xi}{d}\chi_{3D}\propto(t-1)^{-1} \tag{4-115}$$

可是正如以前已经讨论的那样，GL 理论不能适当地说明短波长（短于 ξ_0）涨落，严重地过高估计了它们的贡献。已经非常详细地研究了涨落效应，而且现在已得到很好的理解。对于广泛的综述，查阅 Skocpohl 和 Tinkham(1975)。

4.3.15 时间相关的金兹堡-朗道理论和磁通流动

当外加电流到完全均匀的混合态超导体内，就产生了磁通流动。依据方程(4-71)，在每根磁通线上每单位长度上被施加的驱动力是 $f_d=j\times\Phi_0$，这里 j 现在表示外加电流的密度。结果涡旋格子(VL)均匀运动在力的方向上（联系到涡旋的运动有一个小的霍尔效应，这里我们忽略这个效应）。涡旋运动引起了超导体内任意点上序参量的位相和幅度都连续改变。超导电流的连续加速和减速，以及 Cooper 对和正常激发的转换产生了粘滞曳力和耗散。在动力学平衡时，VL 以由下式给出的速度 v_L 运动：

$$v_L=f_d/\eta \tag{4-116}$$

这里 η 是磁通流动粘滞度。由下式推出所产生的电场：

$$\boldsymbol{E}=-\boldsymbol{v}_L\times\boldsymbol{B} \tag{4-117}$$

对于相互垂直的场、电流和力，由此式导出磁通流动电阻率 $\rho_f=E/j$，由下式给出：

$$\rho_f=\frac{\Phi_0B}{\eta} \tag{4-118}$$

ρ_f（或者更确切地说 $\sigma_f\equiv\rho_f^{-1}$）的理论推导仅在几个极限情况下已经实现。最近的评论是由 Larkin 和 Ovchinnikov(1986)给出的。主要是在脏极限下，利用时间相关的金兹堡-朗道理论的微观形式而获得解。接近 T_c 时，解具有形式：

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_n}-1=\frac{1}{(1-t)^{1/2}}\frac{\mu_0H_{c2}}{B}\tilde{f}\left(\frac{B}{\mu_0H_{c2}}\right),\quad T\approx T_c \tag{4-119}$$

$$\tilde{f}(x)\equiv4.04-x^{1/4}(3.96+2.38x) \tag{4-120}$$

用圆来近似 VL 晶胞的数值计算推出 $\tilde{f}(x)$。该注意到：对于非常小的 x，$\tilde{f}(x)$已经减小。对于接近 H_{c2}的场，结果是

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_n} - 1 = \tilde{\alpha}\left(1 - \frac{B}{\mu_0 H_{c2}}\right), \quad H \approx H_{c2} \tag{4-121}$$

函数 $\tilde{\alpha}(T)$在2和4之间变化。在低温和小场下，Gor'kov 和 Kopnin(1975,1976)推出：

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_n} = 0.9\frac{\mu_0 H_{c2}(0)}{B}, \quad T \ll T_c, \quad H \ll H_{c2} \tag{4-122}$$

在它们各自有效的状态，这些表达式已经显示与实验符合得很好。

4.3.16 结束语

已经证明 GL 理论是非常有用的，包括它对许多问题的延伸和应用，也包括在它不是严格有效的状态。用这个理论，可以非常好地解释和理解许多实验。在不一致的情况中，例如 Nb 和 V 的 $\kappa_2(t)$是粗略地大于理论预言的2倍，经常可以把这种分歧归因于所研究材料的细节，像带结构的作用。甚至相当吸引人的超导体，像重费米子化合物、高温氧化物超导体、有机超导体和多层膜的性质都被证明至少定性地与基本 GL 结果一致。在前几节中讨论的大部分问题，对于理解在不均匀超导体内涡旋格子钉扎是必不可少的，这是后面各节的主题。关于第二类超导体磁性质的进一步读物，查阅 Huebener(1979)。

4.4 磁 通 钉 扎

4.4.1 不可逆磁性质，临界态和 Bean 模型

仅当涡旋能自由地运动通过超导体，才观测到图4-7中可逆的磁化曲线。可是材料中非均匀性(缺陷)，引起自由能密度偏离对于均匀超导体有效的形式，即方程(4-31)。通过假设一个由形变能和与缺陷的相互作用能之和确定的最小自由能构形，VL 将适应缺陷的分布。最后的结果是 VL 被缺陷钉住，后者作为钉扎中心(以后称之为钉)。对于吸引和排斥钉都发生钉扎，这个事实说明了钉扎的集体性质。钉扎阻止涡旋运动和损耗能量(见4.3.15节)。因此在 H_{c1}以上的场中应用超导体，它是决定性的。

由下式给出流密度为 j 的输运电流所具有的驱动力(密度)[与方程(4-71)比较]：

$$\boldsymbol{F}_d = \boldsymbol{j} \times \boldsymbol{B} \tag{4-123}$$

一直到临界电流密度 j_c，钉扎能抗拒驱动力。当 $j > j_c$，磁通流动开始，导致一个微分电阻率 $\partial E/\partial j = \rho_f$，它等于4.3.15节讨论的磁通流动电阻率。关系式：

$$F_p = j_c B \tag{4-124}$$

定义了宏观大块或体钉扎力(密度)$\boldsymbol{F}_p$。当 $j = j_c$，就说超导体处在临界态。这明显是亚稳态，这是因为热或其它涨落也许引起涡旋运动，称之为磁通蠕变。

相应于磁场的改变，涡旋被驱动进或者出超导体。然后钉扎导致了磁通密度梯度和不可逆的磁化曲线。梯度可以通过下式与电流密度联系起来：

$$\boldsymbol{j} = \mu_A^{-1} \nabla \times \boldsymbol{B} \tag{4-125}$$

这里 $\mu_A = \mu_0(1 + \chi_A)$，$\chi_A = \partial M_{rev}/\partial H$，是可逆磁化曲线的斜率。随场增加的符号而定，临界

态的特点是 $j_{\pm}=\pm j_c$。对于简单的几何形状，例如在轴向场中，半径为 R 的实心圆柱体，由磁化曲线直接由下式推出：

$$M_{\pm}=\frac{1}{R^2}\int_0^R \mathrm{d}r\, r^2 j_{\pm}(r) \tag{4-126}$$

如果假设 $j(r)$ 是均匀的，且等于 j_c[Bean 模型，见 Bean，(1964)]，由磁化曲线 $\Delta M=|M_+-M_-|$ 的不可逆性得出：

$$j_c=\frac{3}{2}\frac{\Delta M}{R} \tag{4-127}$$

对于厚度为 $2d$ 的板，得出：

$$j_c=\frac{\Delta M}{d} \tag{4-128}$$

Bean 模型是合宜的近似，对于大 $\varkappa$ 和场 $H\gg H_{c1}$ 时，是适当准确的。在这些条件下，可逆磁化效应可以忽略，即 $\mu_A\approx\mu_0$。另外虽然 j_c 本身也许依赖 B，但样品的半径或厚度应该足够小去保证 j 是均匀的。在 $\varkappa$ 是小量，特别当 $H\lesssim 2H_{c1}$ 的情况下，Bean 模型是相当差的近似。在图4-11中说明了这个问题，在那里用一个简单钉扎模型，计算了一个 Nb 板内（$\varkappa=1$）的磁通密度，即 $j_c(x)\propto B_{c2}-B(x)$，同样考虑了 $\mu_A(B)$。Bean 模型可以通过展开 $j[B(x)]$ 成 $(R-r)$ 或者 $(d-x)$ 的 Taylor 级数来改进。到第一阶，分别得到 $M_{rev}=(M_++M_-)/2$ 和方程(4-127)或(4-128)，见 Kes 等(1973)。

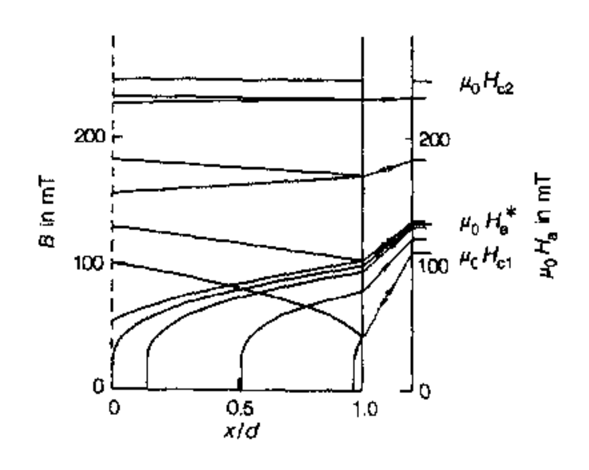


图4-11　在一个板中，作为离开中心平面的距离 x 的函数磁通密度分布，在增大和减小的场中说明对 Bean 模型的偏离。计算是在一个厚度为 $2d$ 的 Nb 箔中实现的，在 $t=0.56$ 时 $\varkappa=1$，对应于一个简单的钉扎模型，在其中 $j_c(x)\propto[B_{c2}-B(x)]$

需要特别注意：薄膜处于垂直于其表面的场中的情况。在这个几何形状，退磁效应是大，而且从方程(4-125)推出：电流主要是由磁通线的曲率而不是磁通密度梯度来确定。因为方程(4-126)通常是有效的，当膜不是圆形时，通常用一个有效半径，仍可以从方程(4-127)估计临界电流密度。最后该注意到：支持即使是大电流密度，所需要的曲率是非常小的，例如对于 $j_c=10^{10}\mathrm{A\cdot m^{-2}}$，$B=1\mathrm{T}$ 和 $1\mu\mathrm{m}$ 的膜厚，与法线的最大偏离小于0.4°。

4.4.2 涡旋-缺陷相互作用

在缺陷处，材料参量例如密度、弹性常数、电子平均自由程的改变引起 T_c、ξ 和 λ 的局域变化。结果在自由能表达式(4-95)中，参量 A,B 和 C 在缺陷的位置上变化，造成 F_{sn}变化。后者等同于缺陷的钉势，由下式给出：

$$\Omega_p(\boldsymbol{r}_d)=\int d^3r[\delta A(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_d)|\Delta|^2+\delta C(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_d)|\partial\Delta|^2] \tag{4-129}$$

变分 δA 和 δC 仅在缺陷的位置 $\boldsymbol{r}_d$ 上不是零；δB 的作用被认为相对较小。这个势的原点假设与涡旋核心一致。A 或 C 的改变是否是主要的，取决于钉的性质。结果是分别鉴别 δT_c 钉扎和 $\delta\kappa$ 钉扎。后者的钉机制起因于在缺陷处电子的散射对平均自由程变化，于是引起 κ 和 C 都改变。而且从方程(4-129)推出：钉势依赖于几个长度尺度。首先是钉的尺寸，也包括序参量和矢势变化的长度尺度。对于隔离的涡旋($B<0.2B_{c2}$)，它们分别是 ξ 和 λ。对于重叠的涡旋($B>0.2B_{c2}$)，它们就是在方程(4-63)中定义的涡旋格子参量 a_0。对于小钉(有关尺寸$<\xi,\lambda$或者 a_0)，原则上可以从方程(4-129)获得钉势，Δ 和 A 用均匀超导体的解，为了简单起见，假设 F_{sn}是相对于 Δ 和 A 求极小的。对于大钉，在交界面的边界条件变得重要。

就以上的讨论来说，必须明白的是涡旋-缺陷相互作用不能遵循一个一般的方法来计算。对于每一个钉机制，首先必须确定上述考虑的方法哪一个是最恰当的。这将在后面几节中说明，那里将讨论一些例子。

4.4.2.1 表面钉扎

在平行场中，样品表面可以被看作钉扎中心，这是因为它为磁通量的进和出，形成了一个能量势垒。对于 $B\approx0$，当核心是离表面在距离 $x<\lambda$ 时，这可以用围绕涡旋核心的屏蔽电流边界条件来理解。在超导体外 $-x$ 处，假设一个反涡旋可以模拟边界条件。涡旋和它的像互相吸引，而 London 表面电流排斥涡旋。像 de Gennes(1966)所描述的那样，最后的结果是一个势垒，称之为 Bean-Livingstone 势垒，这个势垒在理想情况下，在场 $H_s\approx H_c$ 远大于 H_{c1}时，导致最初的磁通量进入。在低 κ 超导体，像 Nb 和 V 中，这个效应可以是大的。

在不同程度上，与表面钉扎有关的是：在垂直于表面的场中薄膜厚度变化引起的钉扎，和在超导体内大的沉淀物交界面处的钉扎。第三个例子是在具有层厚大于 λ 的人工多层膜中交界面钉扎。单个涡旋上每单位长度上钉扎力的粗略估计是 $f_p/L\approx\Phi_0M/\lambda$。这个钉机制的一般特征是其与混合态中场变化的耦合。

4.4.2.2 核心钉扎

将大部分钉结合到序参量的变化中，这个机制分类为核心钉扎。方程(4-129)描述这种钉扎，且可以进一步分成：分别与方程(4-129)中第一和第二项相关的 δT_c 和 $\delta\kappa$ 钉扎。正如由 Kes 和 Van den Berg(1990)所表明的那样，在不同温度和钉扎力的场依赖关系中，反映了这个分类。δT_c 钉扎的钉能量正比于$(\delta A/A)A|\Delta|^2$，利用方程(4-96)也可以写成

$(\delta A/A)\mu_0 H_c^2|f^2|$，这里 $f\equiv\psi/\psi_\infty$。另一方面，$\delta\kappa$ 钉扎的钉能量含有因子$(\delta C/C)\mu_0 H_c^2\xi^2|\partial f|^2$。小场时，$|\partial f|^2\sim\xi^{-2}|f|^2$，而大场时，正如从方程(4-64)推出的那样，当涡旋重叠时 $|\partial f|^2\sim(2\pi/a_0)^2|f|^2\propto(b/\xi^2)\cdot|f|^2$。注意$|f|^2\propto(1-b)$。由 $\delta A/A$ 的温度关系给出两个钉机制之间的差别，这正如下文将要详细说明的那样，而 $\delta C/C$ 是与温度无关的。另外在大场状态，$\delta\kappa$ 钉扎具有非常不同的场依赖关系。钉能量差一个因子 $b=B/B_{c2}$，钉扎力差别因子是 $b^{3/2}$，这是因为它是从钉能量的梯度推出的。

温度依赖关系和场依赖关系之间的差别帮助识别主要的钉机制。可是同样该注意钉的尺寸、形状和取向，这是因为根据方程(4-129)，必须对缺陷的体积取积分。因此不能在相同的基础上，处理点、线或者平面缺陷，但小的位错环(δT_c 钉扎)可以与小的空隙($\delta\kappa$ 钉扎)以及具有交界面的晶界进行比较。

4.4.2.3　$\delta\kappa$-钉扎

通过加强电子散射而起作用的钉的典型例子是空隙、空位、电介质淀积物、氩或氮气泡、晶界、孪晶面，等等。这个机制的一般理论已经由 Thuneberg(1989)给出。从方程(4-129)推出如下的钉势，说明理论思想：

$$\Omega_p(\boldsymbol{r}_d)=\mu_0 H_c^2\xi^2 g(\rho_d)\xi_0\int d^3r'\,|\partial f(\boldsymbol{r}')|^2\delta\left[\frac{1}{l_{tr}(\boldsymbol{r}_d-\boldsymbol{r}')}\right] \tag{4-130}$$

同时$g(\rho_d)=0.882(d\ln\chi(\rho_d)/d\rho_d)$。$\chi$ 是 Gor'kov 函数(4.3.5节)，在干净极限$g(0)=0.85$，在脏极限$g(\infty)=l/\xi_0$。在缺陷处额外散射引起 ξ 的局部减小。因此这个钉机制总是造成吸引相互作用，这是因为如果正常涡旋核心与缺陷重合，将失去较少的凝聚能。

对于扩展缺陷，应该在整个缺陷上计算积分，正如 Kes 和 Van den Berg(1990)对于孪晶面已经算出的那样。直径 $D<(\xi_0^{-1}+l^{-1})^{-1}$的小点钉是非常简单的，这是因为 $\delta(l^{-1})$可以由 δ 函数乘以散射截面 $\pi D^2/4$来代替。最后的结果正比于凝聚能乘以缺陷体积，在干净极限加强一个因子 ξ_0/D，在脏极限是 l/D。从 Ω_p 的梯度得出最大钉扎力 f_p。当 $D=1\text{nm}$，$\mu_0 H_c=0.1\text{T}$，$b=0.5$时，典型值是 $f_p\approx0.3\times10^{-14}\text{N}$。当 $\xi_0=10\text{nm}$，相应的钉能是 $\Omega_p\approx0.2\text{meV}$。由 Van der Meij 和 Kes(1984)在 Nb 和 V 样品中，对于由空隙引起的钉扎，已经看到理论与实验很一致。

4.4.2.4　δT_c-钉扎

这种核心相互作用的典型例子是由位错引起的钉扎，这是因为由这些缺陷所引起的 l 改变通常不大。在文献中使用的形式，稍微不同于上文的描述，例如见 Campbell 和 Evetts(1972)。有两个著名的效应，都与涡旋核心的正常性质有关，它有比较大的密度(ΔV效应)和比较大的弹性常数(ΔE 效应)。这些效应虽然非常小，却产生了周期应力和弹性场，都与$|\psi|^2$的变化相连。钉能是通过与缺陷周围应变场的耦合而产生，而且在应变中，对于 ΔV 效应是线性的，对于 ΔE 效应是二次的。因此这些效应被认为是：类弹性的或者一阶的，和滞弹性的或者二阶的相互作用。$\Delta V/V$ 和 $\Delta E/E$ 的典型值分别是3×10^{-7}和5×10^{-4}。后者指晶体剪变模量的变化，它是非常大的。因为涡旋核心是稍微刚性的，所以在应变中是二次的 ΔE 效应总是排斥相互作用。对于 ΔV 效应，排斥和吸引都能发生，取决于

缺陷处密度是更小还是更大。在大场或者重迭涡旋状态，最大钉扎力，通常由下式给出：

$$f_p = C_d\mu_0 H_c^2 \alpha \xi^{-1} b^{1/2}(1-b)V_D \tag{4-131}$$

C_d 是常数，依赖于材料的参数、位错的性质和位错相对于 VL 的取向。V_D 是位错的特征体积，例如对于平行于涡旋的线位错 $V_D = b_B^2 L$，b_B 是伯格斯矢量，L 是位错的长度；对于直径为 D 的位错环它是 $\approx D^2 b_B$。参量 α 代表在缺陷处 T_c 的局域变化，而且作为一阶相互作用是由 $\partial \ln T_c/\partial \epsilon_v$ 和 $T_c^{-1}\partial^2 T_c/\partial \epsilon_v^2$ 来表达（后者与4.4.2节的公式中 $\delta B/B$ 有关），这里 $\epsilon_v = \Delta V/V$ 是体积膨胀。为了得到这个钉相互作用尺寸的印象，在隔离涡旋的情况下，取 $\mu_0 H_c = 0.1\text{T}$ 和 $\xi_0 = 10\text{nm}$，可以给出一些估计：

(i)垂直于涡旋的刃位错 $f_p \approx 10^{-13}\text{N}$；

(ii)平行于涡旋的刃位错和螺旋位错分别是 $f_p/L \approx 5\times10^{-10}$和$10^{-5}\text{N/m}$；

(iii)$D = 10\text{nm}$ 垂直于场方向的位错环 $f_p \approx 3\times10^{-14}\text{N}$。

4.4.2.5 淀积物

经常发现淀积物是主要的钉机制。在淀积物周围的电子散射和应变场都扮演着角色，所以两种类型的核心相互作用也许同时起作用。另外当淀积物是(超)导体时，该考虑邻近效应。明显地，具有高 T_c 的淀积物形成排斥钉扎中心，反过来也是这样。当缺陷非常大时，钉扎主要来自边缘和交界面。所有这些错综复杂，使得给出钉扎力的估计是困难的。

4.4.3 求和问题

在实际材料中，钉扎中心具有无规的位置和尺寸分布。为了计算 VL 上总力，通常假设全部缺陷有相同的尺寸，所以仅必须考虑位置分布。因此将有一个由钉扎中心和涡旋的相对位置确定的钉扎力分布。由序参量的零位置定义涡旋的位置。另外假设至少在垂直于场的一个方向上钉是小的($D < \xi$)。

•p. 354•

对于完全均匀的 VL，无规力分布的作用平均起来是零。因此可以推断：对于一个净作用，一定偏离理想周期性。Labusch(1969)在第一次试图解决有钉扎中心的 VL 弹性形变统计求和问题时，已经指出了这点。Lahusch 建议：仅当 f_p 大于一定阈值 f_{th}的钉才是有效的，这是因为它们能够在 VL 中产生塑性缺陷，于是破坏长程序，也可以见 Campbell 和 Evetts(1972)。可是这个想法导致了一个佯谬，因为在具有 $f_p \ll f_{th}$钉扎中心的材料中，观测到了大临界电流密度，正如 Kramer(1978)所指出的那样。当说明发生在密集钉扎系统的集体效应时，结果证明阈值佯谬消失。

VL 对由具体钉扎中心所施加的力的弹性响应，主要是由剪变和倾斜模量 c_{66}和 c_{44} (4.3.10节)来确定。其它钉的作用是保持 VL 不变。仅当 VL 相互作用的力程比钉间距离小时，这种平均场方法才是合理的。可是由于电磁起源，相互作用的力程 λ 可以非常大，特别是在高 κ 材料中。而且实际钉系统经常是非常密集的($n_p^{1/3} \ll \lambda$，n_p 是钉扎中心的浓度)，这使人想起钉扎力的集体处理是更适当的。特别是在弱钉情况下，单独的缺陷-磁通线相互作用仅引起应变≪1的弹性形变，能解决求和问题。这点已经由 Larkin 和 Ovchinnikov，

在其集体钉扎理论中被首次证明，见 Larkin 和 Ovchinnikov(1979)和(1986)。

4.4.3.1 集体钉扎理论

弱钉的局域位移是非常小的($\ll a_0$)，因此在每条磁通线周围，可以很好地定义一个六角形 VL。可是经过比较长的距离，像无规行走的过程一样，位移可以积累起来，引起 VL 有序性逐渐崩溃。表达这个问题，是用随距离$|\boldsymbol{r}|$单调增长的位移关联函数：

$$g(\boldsymbol{r}) = \langle[\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{u}(0)]^2\rangle \tag{4-132}$$

这里$\boldsymbol{u}$是xy平面(垂直于场)内位移，原点可以位于任何磁通线的核心。在钉构形系综上，取平均。当$g(\boldsymbol{r})$具有数量级a_0^2时，破坏了位置长程序。可是对于钉扎力的求和，更加相关的是去了解：钉相互作用变成不可预测的判据。这发生在$g(\boldsymbol{r})=r_f^2$时，这里r_f是$f(x,y)$从$-f_p$变化到f_p的距离，即当$b<0.2$时$r_f\approx\xi$，当$b>0.2$时，$r_f\approx a_0/2$。

函数$g(\boldsymbol{r})$首先由 Larkin 和 Ovchinnikov(1979)(LO)推出，对应的是无限大系统，在其中平行和垂直于场的方向上都破坏了有序性。这称之为三维(3D)无序。相应的纵向和垂直关联长度L_c和R_c是通过下式定义的：

$$g_3(0,L_c) = g_3(R_c,0) = r_f^2 \tag{4-133}$$

L_c和R_c是c_{66}和c_{44}以及钉关联函数(钉“强度”)的函数，对于小点钉，钉关联函数由下式给出：

$$W = n_p\langle f^2\rangle \approx 0.5n_pf_p^2 \tag{4-134}$$

这里f现在表示由钉施加的实际力。对于均匀分布的钉扎中心，是在 VL 的元胞上取平均。L_c和R_c之间的关系，在相当自然的方式下，依赖于弹性模型：

$$L_c = \left(\frac{c_{44}}{c_{66}}\right)^{1/2}R_c \tag{4-135}$$

·p.355·

该注意到：所有这些量在特有的方式下依赖于温度和场，同样缺陷的结构。

通过推导L_c和R_c的定性表达式，说明了关联长度的物理意义。代替连续的位移场，人们可以考虑具有体积$V_c\approx R_c^2L_c$的关联区域，这些区域是互相弱耦合的，所以它们能在数量级为r_f的范围内独立移动。在V_c之内，可以忽略 VL 畸变。通过求自由能的极小值确定关联体积的大小，这个自由能由两项组成：与关联区域相互位移有关的弹性能，和在V_c内引起这个位移的钉扎中心所做的功。这个模型同样容易提供钉扎力密度，因为为了除去整个 VL 中钉，每一个关联体积内必须独立地除去钉。统计论证告诉我们：在n_pV_c个钉扎中心的最后结果中的涨落(每单位体积)是

$$F_p = j_cB \approx \left(\frac{W}{V_c}\right)^{1/2} \tag{4-136}$$

在垂直场中，对于非晶薄膜超导体，情况变得非常简单。因为$L_c\gg R_c$和W是小量，易使L_c大于膜的厚度d。在这种情况下，场方向上的 VL 形变可以忽略，因此仅xy平面上的两维无序保留下来。然后有$V_c\approx dR_{c,2D}^2$和

$$R_{c,2D} = \frac{(8\pi)^{1/2}r_fc_{66}}{(W/d)^{1/2}\ln(w/R_{c,2D})} \tag{4-137}$$

$$F_{p,2D} = \frac{W\ln(w/R_{c,2D})}{(8\pi)^{1/2}c_{66}r_fd} \tag{4-138}$$

这里 w 是薄膜的宽度。惟一要确定的参量是 W，因此提供了一个方法去获得 f_p 的信息。

在 LO 理论中，假设弹性形变单独确定关联长度。不考虑 VL 中位错的作用，虽然从缀饰实验中确定了它们的存在。实际上，用正方排列的刃位错模拟2D 上无序，可以推出几乎等价的表达式。这说明：可以计算的关联长度的内涵，还没有确定下来。导出方程(4-136)的统计论证，具有更一般的有效性，如果已知 W，可以用来从实验得出 V_c。

4.4.3.2 集体钉扎实验

·p.356·

在非晶 Nb_3Ge 薄膜中，首次发现了集体钉扎存在的明显证据。在图4-12* 中，给出了一系列典型的 $F_p(b)$ 曲线。通过利用方程(4-137)和(4-138)，R_c/a_0和 W 都可以确定为 b 的函数。这里特别值得提起 R_c/a_0的特性。R_c/a_0数据显示了一个圆顶形特性，在 $b=0.3$处有最大值，典型的最大值约为40，但是对于比较均匀的膜，已经确定的值大到200。在小场和接近 H_{c2}时，R_c 都减小，这表明与 VL 软化有关的无序增加，即 c_{66}减小到零。实验上可以证明：在接近 H_{c2}且 R_c/a_0在20和15之间的一个值时，VL 变成不稳定，见 Wördenweber 和 Kes(1989)。在 $F_p(b)$曲线上，峰值效应的开始，标志着这个结构转变。对于这些 R_c/a_0值，剪变强度可以局部地被超越，导致在 VL 中产生刃位错和在开始场附近的记忆效应。刃位错的存在使 VL 更软，因此它比较容易适应钉分布，而引起钉扎力的提高。最终在 F_p 的最大值处，非常接近 H_{c2}时，无序达到饱和，产生 $R_c/a_0\approx 2$的非晶 VL。对于具有2D 无序的非晶 VL，简单地有 $F_p\approx (W/a_0^2 d)^{1/2}$。

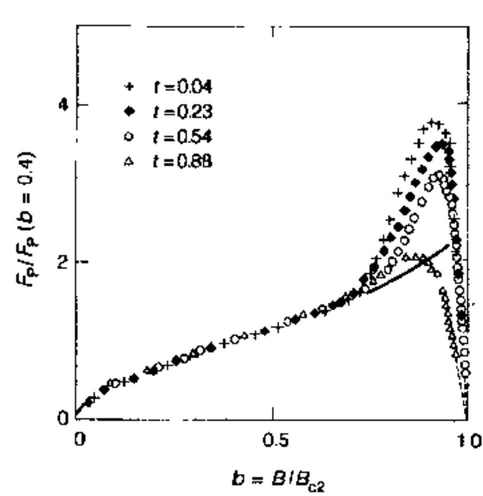


图4-12 对于薄的非晶 Nb_3Ge 膜(1.24μm，$T_c=3.81K$)，在各种 $t=T/T_c$ 值时，作为约化场的函数归一化体钉扎力。实线表示2DCP 特性(Wördenweber 和 Kes，1989)

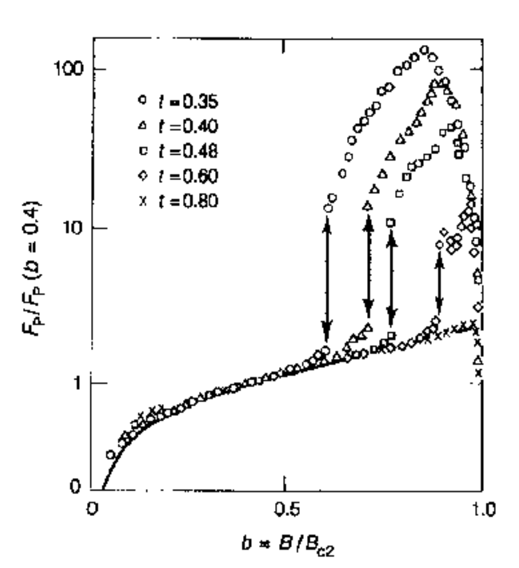


图4-13 在各种约化温度 t，对于厚的非晶 Nb_3Ge 膜(18μm，$T_c=4.3K$)，作为约化场的函数归一化体钉扎力，在由箭号标明的 B_{c0}处，显示从2D 无序(低场，实线)到3D 无序(高场)的交叠(Wördenweber 和 Kes，1989)

* 最近由 Berghuis 等(1990)证明：钉扎力等于零的场实际上不是上临界场，而宁可说是熔化场 B_m。在 B_m 之上，还有一个涡旋液体，在 B_{c2}处，它与正常态相交，取决于膜厚，B_{c2}可以远大于 B_m。可是结果证明：这实际上不影响对结果的解释。

从方程(4-135)和(4-137),可以计算 L_c,大约是5μm。对于足够厚的膜,期望在 $L_c/d=0.5$时,转变到3D 无序。这种无序维数的交叠确实被观测到,显示在图4-13中。在转变场 b_{c0},钉扎力几乎增加一个数量级。进一步的实验揭示了在转变之下和之上,不同的厚度依赖关系,证实了维数交叠。在转变之下,2D 集体钉扎理论(2DCP)描述的结果非常好,甚至正确地预言了转变场,即对于方程(4-135)中 c_{44},什么时候该作具体的选择(见下述讨论和 Wördenweber 和 Kes,1989)。可是在转变之上,对于弹性形变,由 LO 推出的3DCP 表达式导出一个关联体积,它比用方程(4-136)得出的数据来确定的关联体积大得多。非常小的 V_c 值,暗示无序是由位错所确定。尤其产生在膜表面,引起2D—3D 转变的螺型位错,可以沿着磁通线自由移动,这是因为它们没有 Peierls 势。观测到的 IV 曲线证实了这个模型,在图4-14中,用图画很好地表现了这个模型。

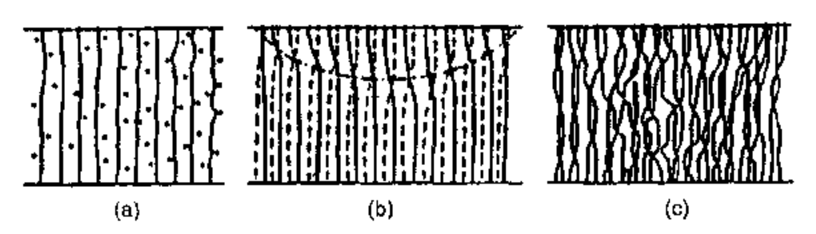


图4-14 图示涡旋格子无序,这个无序是垂直场中,膜中钉扎所产生。(a)2D 无序($B<B_{c0}$),由点[在(b)和(c)中没有给出]标明钉,弯曲(垂的)线表示涡旋;(b)$B=B_{c0}$,一个螺型位错(虚点线)在表面成核;(c)3D 无序($B>B_{c0}$),许多螺型位错已经互相交叠(Brandt 和 Essmann,1987)

·p. 357·

在材料中,用弱钉扎中心说明这些特征,事实上的确使人认为"纯的"3DCP 的情况是不稳定的,因此根本不可观测得到。代替的是考虑一个高度缺陷的 VL,它看起来是更好的图像,当然在更强钉扎中心的情况,也是这样。可以推测对于强钉扎,VL 包含许多刃和螺型位错、位错环、位错偶极子和其它缺陷。明显地,磁通流动能产生或湮灭位错,引起新的磁通线排列和记忆效应[见 Küpfer 和 Gey(1977)]。在具有直磁通线的薄膜几何形状中,容易设想位错滑移怎样使 VL 更软或者更加无序,因此给它机会,去更有效地适应于由峰值效应所证明的钉扎中心分布。对于3D 无序,为了设计 VL 的重新排列,也许必须允许磁通线切割。另一方面,应该认识到螺型位错和螺型位错环(引起 VL 环绕着场方向扭转)仅能依靠钉扎中心的存在而产生,另外它们容易沿着磁通线滑移。因此在涡旋格子中比在晶格中,可以比较容易地产生和湮灭位错。

4.4.3.3 最大钉扎力

对于无序的最大极限即非晶 VL,CP 理论为关联长度提供了一个估计,称为单磁通线近似。为了在这个极限,更加具体地确定 L_c(用 L_{cA}表示),应该知道 $c_{44}(k_\perp, k_z)$的特性。这里形变场的波矢用 $k_\perp^2=k_x^2+k_y^2$ 和 k_z 表示。像 Kes 和 Van den Berg(1990)所讨论的那样,对于各向异性超导体,在非晶极限下,c_{44A}由下式给出:

$$c_{44A} = c_{44}(k_{Br}, L_{cA}^{-1}) \approx c_{44}(0)\,\frac{1}{\Gamma}\,\frac{k_h^2}{k_{Br}^2} \tag{4-139}$$

这里 $k_h=\lambda_h^{-1}$。k_{Br}是 Brillouin 区半径,见4.3.10节,Γ 是各向异性参量,见方程(4-103)。

对于 $b>0.2$,L_{cA}的表达式是

$$L_{c\Lambda} \approx 1.52\left[\frac{1}{\Gamma^2}\ \frac{c_{44}^2(0)r_f^2 k_h^4 a_0^2}{W k_{B\kappa}^4}\right]^{1/3} \tag{4-140}$$

由于 $W=C(T)b^p(1-b)^2$，$L_{c\Lambda}=f(T)b^{-p/3}$，对于 δT_c 和 $\delta\kappa$ 钉扎，分别有 $p=1$和3。在非晶极限，当 $b>0.2$，F_p 的表达式变成：

$$F_p \approx 2.4\left[\frac{1}{\Gamma}\ \frac{\mu_0\lambda^2 W^2}{a_0^7 B^2(1-b)}\right]^{1/3} \approx 2.0\left[\frac{1}{\Gamma}\ \frac{\mu_0\lambda^2 B_{c2}^{3/2} C^2(T)}{\Phi_0^{7/2}}\right]^{1/3} \cdot b^{(4p+3)/6}(1-b) \tag{4-141}$$

·p. 358·

当 $p=3$，它在 $b=5/7$处有最大值，当 $p=1$时在 $b=7/13$。对于已知的钉扎强度 W，由于这个体钉扎力相应于最小的可能关联体积，所以方程(4-141)描述了最大钉扎力。经常观测到这样的圆顶形特性，见 Kramer(1973)。

在一定的环境下，钉扎力的求和是非常简单的。这取决于主要钉机制的结构。例如在 HTS 的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中，如果 $H\|c$ 轴，我们可以假设孪晶面是强钉扎中心。由于磁通线被吸引到孪晶面，它们沿着平面排列起来，在平面间其它磁通线取相当无规的位置，使得磁通密度梯度极小(VL 有大压缩模量)。如果孪晶面间的距离 $L\gg a_0$，这个条件较好地成立，即当 $L\approx 50$nm 时 $B\gg 1$T。另外如果孪晶面是互相垂直的，能用一个简单的直接求和法，导出 $F_p\approx f_1/La_0$，这里 f_1是孪晶面与单位长度磁通线之间的基本相互作用。

4.4.4 钉扎力的饱和

在强钉扎材料中，观测到的特征是圆顶形的 $F_p(B)$曲线，它们在接近 B_{c2}时，行为不是像$(1-b)$，就是像$(1-b)^2$。标度是经常可见的，即 $F_p(B,T)\propto B_{c2}^n(T)b^p(1-b)^q$，同时 $n\approx 2-2.5$，$p\approx 1-2.5$，$q=1$或2，但也"饱和"，例如在 NbTi 中，由 Matsushita 和 Küpfer (1988)所见。(应该注意这些作者对饱和使用了不同的定义。)它意味着当提高钉扎强度时，$F_p(B)$曲线改变形状，而且增大到某一包络曲线。此包络曲线是曲顶形的，表示了所考虑的缺陷结构能达到的最适合的钉扎力。非饱和曲线在比较接近 B_{c2}时，显示出典型的非常尖锐的峰值效应。在这些情况中，也经常报道记忆效应。

在最早的论文中，Kramer(1973)指出：钉分解引起$(1-b)$特性，这是因为它是以 VL 的均匀运动为特点的，面且因为当接近 B_{c2}时，全部基本钉扎力按照$(1-b)$减小。另一方面，非常不均匀的钉扎力分布将引起 VL 的非强钉扎区域，沿着强钉扎(成群的)磁通线剪变流动。正比于 c_{66}，剪变流动机制产生$(1-b)^2$特性。在描述 $F_p(B)$曲线时，虽然"Kramer 曲线"已经是非常有用的，但是仍然需要对大块材料的机制，有更加深刻的理解。最近在薄膜中模拟剪变流动特性的实验中，证明了对于所有的场，VL 表现得像具有小的但有限剪变模量的不可压缩流体(见 Pruijmboom 等，1989)。已经证明：VL 中刃位错的作用大大地减小了剪变模量。这些结果支持的观点是：在扩展缺陷垂直于磁通流动方向的情况下，发生钉分解，面磁通线剪变将发生于具有更不均匀分布的较小缺陷，或者沿着平行于 Lorentz 力的晶界，或者由于磁通线位错的 Frank-Read 源的激活(Dew-Hughes，1987)。

4.4.5 钉势

·p. 359·

正如上文所描述的那样，用依赖于钉扎强度的非常易变大小和形状的关联体积模拟 VL 无序，可以解释许多实验特征。关联区域可以等同于磁通群一致，为了描述磁通蠕变

或磁通流动噪声测量必须引进磁通群。磁通群被看作位于钉势的实体，钉势是由群本身内钉扎中心的净效果所产生。依据实验的几何形状，或通过输运电流，或通过外场的改变，或通过温度梯度，可以实现：去施加增长的驱动力的增大，由此磁通群在它们的钉势中移动起来，直到它们最终分解，而进入磁通流动状态。Campbell(1971)引进了这个图像，而且指出了怎样由实验推出力-位移[$F(u)$]曲线。更加精确的描述最近已由 Yamafuji 等(1989)给出。

像从图4-15所见的那样，看起来 $F(u)$ 曲线非常相似于固体的应力-应变曲线。在 $u=0$ 处，斜率是 Labusch 参量 α_L，它是单位体积平均钉势的曲率。在线性状态，离开平衡位置的位移是由 $\boldsymbol{u}=\alpha_L^{-1}\boldsymbol{j}\times\boldsymbol{B}$ 给出。用

$$\lambda_c = (B^2/\mu_0\alpha_L)^{1/2} \tag{4-142}$$

代替 λ_L，从 London 类方程(4-14)，推出所产生的磁感应强度改变。这里 λ_c 是压缩和倾斜波进入弹性钉扎涡旋格子的 Campbell 穿透深度，Campbell(1971)，Campbell 和 Evetts (1972)以及 Brandt(1990)。转变到磁通流动状态，发生在 $F=j_cB$，逐渐揭示了磁通线位错的作用。j_cB/α_L 确定钉势的势程。在"纯"集体钉扎的情况，这该是 r_f。可是在有许多磁通线位错的时候，这个距离可以大大地小于 a_0，这是因为有缺陷晶格减小了的流动应力。

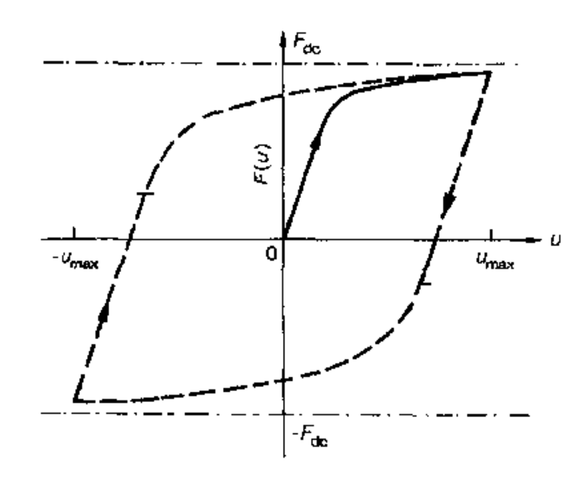


图4-15 涡旋格子的力-位移曲线图，由于驱动力密度 $F(u)=jB$，涡旋格子均匀位移一段距离 u。当小的 ac 场叠加在大的 dc 场上，可以从 ac 磁化率测量中，推出这个曲线图，Campbell(1971)。$F_{dc}=j_cB$ 表示宏观钉扎力。在小 u 时，从线性特征得出 $dF/du=\alpha_L$，它是平均钉势的曲率

4.4.6 实用超导体

在图4-16是常规超导体测量图，鉴于高的 T_c 和 $B_{c2}(0)$ 值，常规超导体有潜在的应用可能。它们中的四个(NbTi，Nb_3Sn，V_3Ga 和 Nb_3Al)已经达到商业化的程度，NhTi 更是最通用的实用超导体。对有关的超导冶金学和力学的性质，以及关于生产技术信息非常有用的综述是由 Wilson(1983)给出的。现在，几乎所有的超导磁体是用 NbTi 制造的，对应的场在4.2K 时达到10T，在2.2K 时是12T。如果需要更高的场，在目前的技术条件下，最常使用 Nb_3Sn 插入线圈，去提高场到20T。关于本征超导性质，图4-16给出了其它 A15化合物，像 Nb_3Ge，以及 Chevrel 相，对于应用来说，也许是更好的选择。这种导体还不存在，这是因为制造它们所需要的基本加工步骤是不利于形成足够的且足够强的钉扎中心，所以它们的 j_c 远低于大约是$2\times10^2A/mm^2$的比较低的经济极限。因此在导线的制造过程中，

产生足够强的钉扎中心是最重要的，例如在20T 的 Nb_3Sn 导线中，加进第三种元素 Ti 去增加高场中钉扎。在图4-17中，实线表示四种常规超导体在4.2K 时典型的作为场的函数临界电流密度。

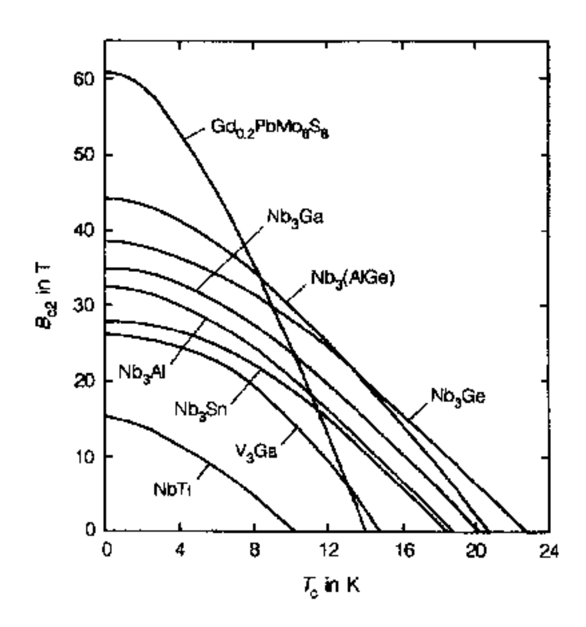


图4-16 常规高场超导体的作为温度的函数上临界场

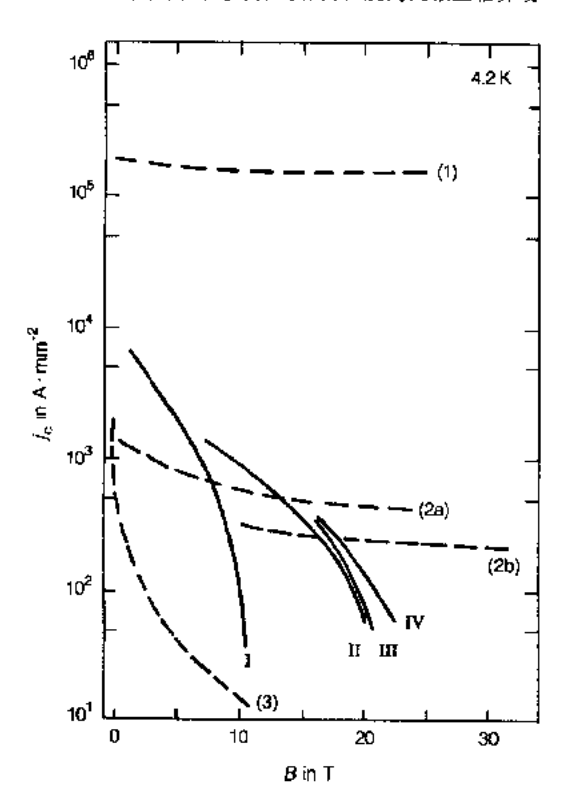


图4-17(a) 在4.2K，几种常规和高温超导体的典型作为场的函数临界电流密度。(1)在 MgO 衬底上 Y:123膜；(2a)Bi:2212包 Ag 带，(2b)Bi:2212包 Ag 线；(3)在 Ag 带上 Y:123膜，(Ⅰ)NbTi，(Ⅱ)NB_3Sn，(Ⅲ)V_3Ga 和(Ⅳ)$(Nb,Ti)_3Sn$(来源：Nikkei 超导体，日本，1990年2月)

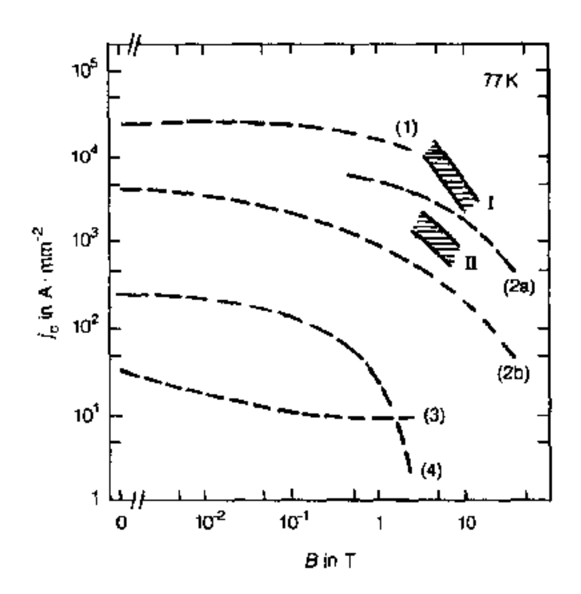


图4-17(b) 在77K 几种 HTS 和在4.2K 常规材料电流密度的比较。注意变换到 B 的对数标度。(Ⅰ)Nb_3Sn,(Ⅱ)NbTi。(1)溅射的 Y:123膜;(2a)CVD 淀积的 Y:123膜,$H\|ab$ 平面,(2b)与(2a)相同,但 $H\|c$ 轴,(3)Y:123线,(4)Bi:2212带,$H\|ab$ 平面(来源:Nikkei 超导体,日本,1989年12月)

由于 NbTi 是韧性合金,它的超导体被抽成线而作为原材料,而易碎的化合物 Nb_3Sn,直到最后的热处理,都没有形成线。因此在性质上,它们的钉扎中心是极不同的。在 NbTi 中,取决于成分,钉或是拉长的位错网状结构,或是非常长的 α-Ti 淀积物。这种钉结构是适宜的,因为它的取向垂直于驱动力,因此 $F_p \propto (1-b)$,同钉分解的描述一致(4.4.4节)。在 Nb_3Sn 中,小的晶界被认为是主要的钉。因为它们的分布和大小不是很均匀,一道比较弱的钉扎可能存在于较强钉扎区域之间。这引起体钉扎力:

$$F_p \approx \frac{2\tau}{W}\frac{l_p}{w} \tag{4-143}$$

这里 τ 是 VL 的剪变强度,$\tau \propto c_{66}$,W 是弱钉扎道的宽度,l_p 是它的长度,w 是线或膜的宽度。明显地,$l_p \geqslant w$ 取决于道怎样从材料的一侧漂移到另一侧。另外 $W \geqslant a_0$ 是因为至少一排涡旋应该被除去钉扎。对于大于 a_0 的晶粒,假设由晶粒尺寸 D 给定 W,似乎是合理的,这与 $D>30$nm 的实验观测 $F_p \propto D^{-1}$ 相符。因为随着驱动力增加,VL 的去钉扎部分增大,这种缺陷结构的典型场依赖关系是 $F_p \propto (1-b)^2$,IV 曲线是高度非线性的。加第三种元素 Ti 的作用是去在晶界上形成淀积物,从而抑制上述剪变机制,见 Dew-Hughes(1987)。

·p. 361·

除大 j_c 外,设计可靠导体还遇到其它几项要求。以防 Lorentz 力应力的力学稳定性是最重要的,特别是对于易碎的 A15化合物。防止磁通跳跃是另一个需要解决的问题。对这些问题的广泛详尽讨论查阅 Wilson 的相关著作(1983)。

4.4.7 高温超导体(HTS)

在各个方面,HTS 都对科学提出了挑战。在三年深入细致的研究之后,超导机制的微观难题仍然没有解决。对于涡旋结构和它的热力学相变,唯象论面临新问题。对于这种材料,在大规模应用成为平常的实践之前,科学和技术仍然有很长的路要走。在这一节内,将

简短地讨论与磁通钉扎和载流量有关的若干方面次要问题。这里我们将专心于陶瓷类超导体中三个研究最多的系统：具有 $T_c=93K$ 的 $YBa_2Cu_3O_7$（Y：123），$Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$（Bi：22nn＋1）和 $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$（Tl：22nn＋1），当 $n=1$ 和2时，它们的 T_c 在85K 和125K 之间。

4.4.7.1　在高温超导体中钉扎

·p. 362·

在这些材料中，共同要素是双层或三层 CuO_2 面，这些平面被认为是超导平面。沿着平面的相干长度小于2nm。在 Y：123的情况中，这导致"弱连接问题"，可能是因为这种材料的 T_c，由于特别是产生在晶界的氧缺陷，而大大地减小。如果在边界的缺陷层厚于 ξ，那么晶粒仅是弱耦合的，于是有相应小的 j_c。

超导层间的距离是相对地大，于是引起了超导参量非常大的各向异性(4.3.13节)。因此在这些材料中的钉扎也是非常各向异性的，这部分地是因为 $F_p\propto B_{c2}^n(T)b^p(1-b)^q$ 和 $B_{c2\parallel}\gg B_{c2\perp}$，但也因为 VL 本身非常各向异性的性质，见 Kes 和 Van den Berg(1990)。当层间的退耦合大时，像在 Bi 和 Tl 化合物中那样，超导电流被限制在每层上，涡旋被分割成涡旋"煎饼"，在它们之间有弱的电磁和 Josephson 耦合。这说明在图4-18中，在外加的与超

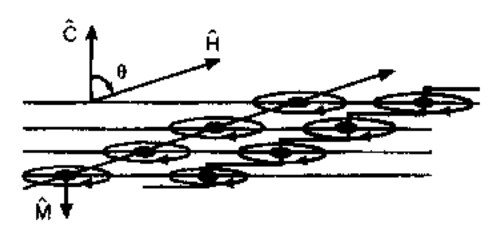


图4-18　当场 H 与 c 轴成 θ 角时，磁通线与 CuO_2 双层（水平线）相交的两种表示图解形式（不是按比例的）。椭圆（躺在 ab 平面上）描述超导屏蔽电流。左边是非常各向异性超导体连续的磁通线图象；右边是分割磁通线图象，它有对"Josephson"耦合超导层有效的煎饼涡旋。注意磁化强度指向 c 轴

导层法线(c 轴)成 θ 角的场中，此图对磁通线给出了两种不同的表示。在 CuO_2(ab-)平面上的电流环表示分割。与屏蔽电流有关的磁矩是沿着法线取向的，当 θ 偏离 $\theta=0$ 或是 $\frac{\pi}{2}$ 时，对样品产生了一个有效转矩。这提供了一个准确的方法，去测量各向异性参量 Γ。黑点描述序参量的零点和涡旋核心。左边的表示显示了在各向异性3D 图象中的涡旋，而右侧的 Z 字形线表示在准2D 情况下的涡旋。后者应用在方程(4-102)所定义的交叠温度 T^* 之下。这里涡旋是由层内2D 煎饼涡旋和沿着层的 Josephson 涡旋所组成。在这样的涡旋系统中，相对容易磁通线切割，于是引起了由下式定义的交叠场 B_{2D} 之上的准2D 性质：

$$B_{2D}=\frac{\Phi_0}{\Gamma s^2} \tag{4-144}$$

分别与 $s=1.5nm$，$\Gamma=3\times10^3$ 和 10^5 相应的是：对于 Bi：2212，$B_{2D}\approx0.3T$，对于 Tl：2212大约是10mT，见 Farrell 等(1989)和(1990)。在许多方面，可以认为研究 $B>B_{2D}$ 的 VL 性质，好像是研究垂直场中厚度为 s 的超导薄膜。我们认为在 Y：123和 Bi：2212中，由两种材料各向异性大的差异引起了不同性质的 j_c，也可以见 Palstra 等(1990，1991)。

·p. 363·

图4-17(a)给出了在4.2K 时几种 HTS 和常规超导体的 $j_c(B)$ 数据比较。Y：123线的

曲线(3)说明了弱连接问题。对应曲线(1)，或由激光烧蚀或由溅射而淀积的高品质 Y:123薄膜中，没有这个问题。在 Bi:2212带(2a)和线(2b)中，临界电流也是远低于 Y:123膜，虽然由于准2D 涡旋格子的小钉扎能而可能有一个基本的极限，但仍然取得了许多进步，见4.4.7.2节。非常有希望的当然是 j_c 独立于 B，这使得利用 HTS 的高场应用是可行的。在这种情况下，主要的问题将是防止线受到由磁压力所引起的环绕应力的影响。

在图4-17(b)中，HTS 在77K 的表现与 NbTi 和 Nb_3Sn 在4.2K 的表现进行了比较。看起来 Y:123膜与常规材料相比仍是有利的，曲线(2a)和(2b)的差异明显地显示了各向异性的作用，此时膜是 c 轴取向的(c 垂直于衬底)由化学汽相淀积(CVD)制备的 Y:123。这个效应对于高纹理结构的 Bi:2212带，甚至是更加主要的，对应曲线(4)。理由是：仅煎饼涡旋可以有效地被钉扎，而当力是沿着 ab 平面定向时，Josepbson 涡旋不能被钉扎。假设钉扎主要是由超导层内缺陷所施加。氧空位明显是候选钉扎中心。利用4.4.2.3节的形式，发现在隔离涡旋上基本钉扎力是

$$f_p \approx \mu_c H_c^2 \xi_0 D^2 / \xi_{\parallel} \tag{4-145}$$

当假设 $\mu_0 H_c(0) = 1T$ 和 $D = 0.3nm$ 时，这大约相当于$7 \times 10^{-14}N$。其它有效钉扎中心可能是 Y:123中孪晶面。可以用与空位相同的形式。在参量中间，确定 f_p 的是孪晶面上电子的散射几率。这个参量可能依赖于聚集在孪晶面上的其它缺陷总量，这解释了为什么发现与这个钉机制有关的不同实验迹象。层状超导体的一个有趣的性质是：平行于层的涡旋的序参量零点优先处在这些层之间。这个效应为垂直层的移动产生了本征钉扎，见 Ivlev 和 Kopnin(1990)。相对于层和流过层的电流有任意取向的场，驱动力有平行和垂直分量。非常强的本征钉扎力将补偿垂直分量，在煎饼涡旋上钉扎力将补偿平行分量。c 方向上的场分量有效地提供了重要的驱动力。当场沿着 ab 平面时，这个分量小，因此 j_c 相对地大。

具有实用重要性的是：通过偏离化学计量成分的热处理、熔解过程、熔解冷却(MP-MQ)步骤烧结的 Y:123，大大地增加了在77K 时临界电流，这是由 Murakami 等(1989)推广的。这导致了 Y_2BaCuO_5淀积物的形成，这些淀积物被认为负责增加钉扎力。通常在77K，薄膜中钉扎力比单晶中大若干数量级。对这个结果可以想出几种解释，但目前缺乏有说明力的证据。应该注意到在低温下差异是不大的。而且考虑到太大的钉密度造成 T_c 的下降，可以证明 j_c 具有数量级$10^5A/mm^2$的记录值，不是太低于由钉密度和强度所确定的最佳值。这可以由下述事实来说明，在升高的温度下，通过几种辐照损伤产生的钉仅引起 j_c 增加一个数量级，评论性文章见 Weber(1989)。

·p.364·

4.4.7.2 在高温超导体中磁通蠕变

事实上临界态是亚稳态。热涨落可以引起磁通移动(磁通蠕变)，比得上固体中扩散。在低温超导体中，这个效应通常是小的，于是被大大地忽略了。由于温度变动范围大，在 HTS 中磁通蠕变是非常明显的，这不仅发生在多晶材料中，那里它与弱连接的分解有关，而且发生在高质量的单晶和薄膜中。除了可得到的大热能以外，是小的钉势引起了“巨大的”蠕变效应。在 M 随时间衰减的磁化强度测量中，和在磁场中观测的宽电阻转变中，它是显然的。它引起了“迁移率线”，此线将钉扎可以忽略的高 T,B 状态与临界电流可以是非常大的低 T,B 状态分开。由几个 ac 技术，像 ac 磁化率、振动簧片或者超声吸收，能可靠

地探测迁移率线的位置。当增加探查技术的频率时，一个观测到的特征是迁移率线向更高的 T 移动。这个频率依赖关系把迁移率线与熔化线区别开来，后者表征从高 T 涡旋液体到低 T 涡旋固体的转变。因为集体钉扎破坏了固体中长程有序，对于这种固态涡旋相引进了涡旋玻璃这个名字。非常可能的是：实际上迁移率线的出现显示了在许多钉扎中心约束下的涡旋液体的塑弹性性质。可是目前对这个问题还没有一致的意见。

然而不能否认的是下述两方面之间的关联，一方面是电阻转变的宽度、迁移率线的位置和磁衰减时间，另一方面是 HTS 的各向异性。各向异性大(对于 Y:123，Bi:2212和 Tl:2212分别有 $\Gamma\approx29$，3000和10^5)，热效应就大，特别是在外加场中。与各向异性的大小直接相关的是 VL 的倾斜模量，正如在4.3.13节所提到的那样，c_{44}减小一个因子 Γ，导致磁通切割和涡旋的分割。因此关联区域可以小到一个煎饼涡旋那样大，即 $V_c\approx a_0^2s$，这里 s 是 CuO_2层之间的间隔。因为 $F_p=j_cB=(W/V_c)^{1/2}$，低温 j_c 可以非常大。可是钉势 $U_p=F_pV_cr_f=(WV_c)^{1/2}r_f$，可以非常小，所以在升高的温度下，快速衰减妨碍了观测势 j_c。代替的是观测非常低的 j，此时衰减时间比得上或者大于实际的实验上的时间尺度。通过增加缺陷密度，例如借助于辐照，仅能稍微提高 U_p。可是观测到的电流密度，因为有 $\exp(-U_p/k_BT)$ 调节，可以上升一或二个数量级。因此试目以待的是：HTS 将来是否可在液氮温度下应用，以及可行的是那些 HTS。在 Malozemoff(1989)和 Hagen 与 Griessen(1989)的最近关于磁通蠕变的评论性文章中，可以发现更加详细的内容，关于涡旋相、集体钉扎和集体蠕变的理论文章见 Fisher 等(1991)。

4.5 参考文献

Abrikosov, A. A. (1988), *Fundamentals of the Theory of Metals*. Amsterdam: North Holland.

Ambegoakar, V., Baratoff, A. (1963), *Phys. Rev. Lett. 10*, 486; *11*, 104 (*E*).

Anderson, P. W. (1964), in: *Lectures on the Many-Body Problem:* Caiamiello E. R. (Ed.) New York: Academic Press.

Auer, J., Ullmaier, H. (1973), *Phys. Rev. B 7*, 136.

Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R. (1957), *Phys. Rev. 106*, 162; *108*, 1175.

Bean, C. P. (1964), *Rev. Mod. Phys. 36*, 36.

Berghuis, P., van der Slot, A. L. F., Kes, P. H. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2583.

Brandt, E. H. (1990), *Z. Phys. B 80*, 167.

Brandt, E. H., Essmann, U. (1987), *Phys. Stat. Sol. (b) 144*, 13 38.

Campbell, A. M. (1971), J. Phys. C.: *Solid State Phys. 4*, 3186–3198.

Campbell, A. M., Evetts, J. E. (1972), *Advan. Phys. 21*, 199–428.

Clem, J. R. (1989), *Physica C162–164*, 1137–1142.

De Gennes, P. G. (1966), *Superconductivity of Metals and Alloys*. New York: Benjamin.

Deutscher, G., De Gennes, P. G. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.). New York: Marcel Dekker, Ch. 17.

Dew-Hughes, D. (1987), *Phil. Mag. B 55*, 459.

Farrell, D. E., Bonham, S., Foster, J., Chang, Y. C., Jiang, P. Z., Vandervoort, K. G., Lam, D. J., Kogan, V. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 782.

Farrell, D. E., Beck, R. G., Booth, M. F., Allen, C. J., Bukowski, E. D., Ginsberg, D. M. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 6758.

Fetter, A. L., Hohenberg, P. C. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.). New York: Marcel Dekker, Ch. 14.

Fisher, D. S., Fisher, M. P. A., Huse, D. A. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 130.

Ginsberg, D. M., Hebel, L. C. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 4.

Ginzburg, V. L., Landau, L. D. (1950), *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20*, 1064.

Gladstone, G., Jensen, M. A., Schrieffer, J. R. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 13.

Goodman, B. B. (1964), *Rev. Mod. Phys. 36*, 67.

Gor'kov, L. P. (1958 a), *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 34*, 735.

Gor'kov, L. P. (1958 b), *Soviet Phys. JETP 7*, 505.

Gor'kov, L. P. (1959 a), *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 36*, 1918; *37*, 1407.

Gor'kov, L. P. (1959 b), *Soviet Phys. JETP 9*, 1364.

Gor'kov, L. P. (1960), *Soviet Phys. JETP 10*, 998.

Oor'kov, L. P., Kopnin, N. B. (1975), *Usp. Fiz. Nauk 116*, 413.

Gor'kov, L. P., Kopnin, N. B. (1976), *Sov. Phys. Usp. 18*, 496.

Gorter, C. J., Casimir, H. B. G. (1934 a), *Phys. Z. 35*, 963.

Gorter, C. J., Casimir, H. B. G. (1934 b), *Z. Tech. Phys. 15*, 539.

Hagen, C. W., Griessen, R. (1989), in: *Studies of High Temperature Superconductors*, Vol. 3: Narlikar, A. (Ed.). New York: Nova Science Publishers, p. 159.

Huebener, R. P. (1979), in: *Magnetic Flux Structures in Superconductors*. Berlin: Springer-Verlag.

Ivlev, B. I., Kopnin, N. B. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1828.

Josephson, B. D. (1965), *Advan. Phys. 14*, 419–451.

Kes, P. H., Van den Berg, J. (1990), in: *Studies of High Temperature Superconductors*, Vol. 5: Narlikar, A. V. (Ed.). New York: Nova Science Publishers, 83–117.

Kes, P. H., Van der Beek, C. J. (1991), *Physica B 169*, 80.

Kes, P. H., van der Klein, C. A. M., de Klerk, D. (1973), *J. Low Temp. Phys. 10*, 759.

Kramer, E. J. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 1360–1370.

Kramer, E. J. (1978), *J. Nuclear Materials 72*, 5.

Kuper, C. G. (1968), *Introduction to the Theory of Superconductivity*. Oxford: Oxford University Press.

Küpfer, H., Gey, W. (1977), *Phil. Mag. 36*, 859.

Labusch, R. (1969), *Crystal Lattice Defects 1*, 1.

Larkin, A. I., Ovchinnikov, Yu. N. (1979), *J. Low Temp. Phys. 34*, 409.

Larkin, A. I., Ovchinnikov, Yu. N. (1986), in: *Nonequilibrium Superconductivity:* Langenberg, D. N., Larkin, A. I. (Eds.). Amsterdam: North Holland, Ch. 11.

London, F. (1950), *Superfluids*, Vol. II. New York: Wiley.

Malozemoff, A. P. (1989), in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors:* Ginsberg, D. M. (Ed.). Singapore: World Scientific.

Matsushita, T., Küpfer, H. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 5048–5059.

McMillan, W. L., Rowell, J. M. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 11.

Meservey, R., Schwartz, B. B. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 3.

Murakami, M., Monta, M., Doi, K., Miyamoto, K. (1989), *Jap. J. Appl. Phys. 28*, 1189.

Nikkei Superconductors, February 1990, Japan.

Palstra, T. T. M., Batlogg, B., Van Dover, R. B., Schneemeyer, L. F., Wasczak, J. V. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 6621.

Palstra, T. T. M., Batlogg, B., Schneemeyer, L. F., Wasczak, J. V. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 3756.

Phillips, J. C. (1989), *Physics of High-T_c Superconductors*. San Diego: Academic Press.

Pruijmboom, A., Kes, P. H., Van der Drift, E., Radelaar, S. (1989), *Cryogenics 29*, 232–235.

Rickayzen, G. (1964), *Theory of Superconductivity*. New York: Wiley.
Roberts, B. W. (1978), *NBS Technical Note 983*. Washington D.C.: U.S. Government Printing Office.
Saint-James, D., Sarma, G., Thomas, E. J. (1969), *Type II Superconductivity*. Oxford: Pergamon.
Scalapino, D. J. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 10.
Schrieffer, J. R. (1964), *Theory of Superconductivity*. New York: Addison-Wesley.
Serin, B. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 15.
Shapiro, S. (1963), *Phys. Rev. Lett. 11*, 80.
Skocpol, W. J., Tinkham, M. (1975), *Rep. Progr. Phys. 38*, 1049–1097.
Solymar, L (1972), *Superconductive Tunnelling and Applications*. London: Chapman and Hall.
Takahashi, S., Tachiki, M. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 3162.
Thuneberg, E. (1989), *Cyrogenics 29*, 236–244.
Tinkham, M. (1975), *Introduction to Superconductivity*. New York: McGraw-Hill.
Van der Meij, G. P., Kes, P. H. (1984), *Phys. Rev. B29*, 6233.
Van Dutzer, T., Turner, C. W. (1981), *Principles of Superconductive Devices and Circuits*. New York: Elsevier.
Weber, H. W. (1989), in: *Studies of High Temperature Superconductors*, Vol. 3: Narlikar, A. (Ed.). New York: Nova Science Publishers, p. 197.
Werthamer, N. R. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.) New York: Marcel Dekker, Ch. 6.
Wilson, M. N. (1983), *Superconducting Magnets*. Oxford: Oxford University Press.
Wolf, E. L. (1989), *Principles of Electron Tunelling Spectroscopy*. Oxford: Oxford University Press.
Wördenweber, R., Kes, P. H. (1989), *Cryogenics 29*, 321.
Yamafuji, K., Fujiyoshi, T., Toko, K., Matsushita, T. (1989), *Physica C159*, 743.

一般阅读资料

Abrikosov, A. A. (1988), *Fundamentals of the Theory of Metals*. Amsterdam: North Holland.
Brandt, E. H., Essmann, U. (1987), *Phys. Stat. Sol. (b) 144*, 13–38.
Campbell, A. M., Evetts, J. E. (1972), *Advan. Phys. 21*, 199–428.
De Gennes, P. G. (1966), *Superconductivity of Metals and Alloys*. New York: Benjamin.
Huebener, R. P. (1979), in: *Magnetic Flux Structures in Superconductors*. Berlin: Springer-Verlag.
Rickayzen, G. (1964), *Theory of Superconductivity*. New York: Wiley.
Saint-James, D., Sarma, G., Thomas, E. J. (1969), *Type II Superconductivity*. Oxford: Pergamon.
Schrieffer, J. R. (1964), *Theory of Superconductivity*. New York: Addison-Wesley.
Solymar, L. (1972), *Superconductive Tunneling and Applications*. London: Chapman and Hill.
Tinkham, M. (1975), *Introduction to Superconductivity*. New York: McGraw-Hill.
Van Dutzer, T., Turner, C. W. (1981), *Principles of Superconductive Devices and Circuits*. New York: Elsevier.
Wilson, M. N. (1983), *Superconducting Magnets*. Oxford: Oxford University Press.

5 金属性系统的磁性

Damien Gignoux

Laboratoire Louis Neel, Centre National de Recherche Scientifique, Grenoble, France

（郑庆祺 译）

目 录

符号与缩写表

$\boldsymbol{B}$	磁通密度
$\mathscr{B}_J(x)$	Brillouin 函数
E_F	费米能
e	电子电荷
g_J	旋磁比
$\boldsymbol{H}$	磁场强度
$\boldsymbol{H}_a$	外磁场
$\boldsymbol{H}_c$	矫顽场
$\boldsymbol{H}_d$	退磁场
$\boldsymbol{H}_i$	内磁场
H	Hamiltonian

H_C	晶场 Hamiltonian
H_{ij}	交换 Hamiltonian
H_{zee}	Zeeman Hamiltonian
h	普朗克常量
J	电流
$\boldsymbol{J}$	总角动量
J_{ij}	交换项
κ	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{L}$	轨道角动量
$\mathscr{L}(x)$	Langevin 函数
$\boldsymbol{M}$	磁化强度
m	磁矩
N_d	退磁因子
n	每个原子的总电子数
$n(E)$	态密度
n_+, n_-	自旋向上和向下的电子数
q	电荷
$\boldsymbol{S}$	自旋角动量
T	温度
T_C	Curie 温度
T_f	冻结温度
T_K	Kondo 温度
T_{sf}	自旋涨落温度
U	作用能
U_{ij}	库仑项
$V(\boldsymbol{r})$	静电势
Z	平均原子序数
γ	每单位表面的畴壁能
ε_0	真空电容率
η	化学势
θ_P	顺磁 Curie 温度
Λ	Russel-Saunders 耦合常数
λ	自旋-轨道耦合常数
μ	磁矩
μ	化学势
μ_B	玻尔磁子
μ_r	相对磁导率
μ_0	真空磁导率

ρ	电阻
ρ_m	磁电阻
ϕ	电子波函数
χ	磁化率
χ	自旋态
ψ	轨道态
CEF	晶体电场
INS	非弹性中子散射
NMR	核磁共振
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 交换作用
vbs	虚束缚态

· p. 372 ·

5.1 引　　言

这一章是本卷中致力于磁性的头两章。这就是为什么5.2节和5.3节描绘为了理解金属体系及绝缘体的磁性所必须的主要的概念及性质。随后，我们展示表征金属态特性的巡游磁性的基本模型(5.4节)。在下面两节中，我们讨论构成金属材料的两个主要系列的磁性元素，即3d(铁属)元素和4f(稀土)元素。前者需用巡游的来描述，而后者用局域模型是相当适合的。5.7节致力于介于巡游磁性和局域磁性之间的居间的情形，这一领域由于它对了解磁性的基础的意义，近年来引起了很大注意。在这样一章中，描述无序磁性体系是很自然的(5.8节)这也是一个时髦问题，主要因它在基本观念中所起的作用，同时它也涉及其它科学领域。在5.9节中简短地涉及磁弹性质，第5.10节的目的是描绘同时具有3d和4f元素的合金，这些化合物不论对它们的基础意义，还是它们的技术应用，都是属于最重要的领域。最后5.11节致力于铁磁材料的亚微观的描述，特别是它们的磁化过程。这是大部分技术应用的基础，也将在这节的末尾简要地阐述。

5.2　定义和自由离子磁性

5.2.1　定义和单位

一磁矩μ等于一电流环$\mu=IS$。这里I是电流强度，$\boldsymbol{S}$是垂直于电流环表面$\boldsymbol{S}$指向的矢量($|\boldsymbol{S}|=s$)；因而它用$A\cdot m^2$(安培米^2)来表达，将始终用SI单位。

磁化强度$\boldsymbol{M}$是单位体积的磁矩用$A\cdot m^{-1}$来表示。它是每个原子的个别磁矩的和。磁化强度特别在e.m.u.单位中也常表示成单位质量的磁矩：比磁化强度为

磁感应强度：

$$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M}) \tag{5-1}$$

$\mu_0=4\pi10^{-7}$。$\boldsymbol{B}$表示成Tesla。这一公式不论在材料之内还是外部都适用(后者$\boldsymbol{M}$为零)，磁场$\boldsymbol{H}$(单位为$A\cdot m^{-1}$)它是源于真正的电流的场和由磁矩的偶极场之和。后者的场由磁矩μ产生，可以写成$\boldsymbol{h}=[3\boldsymbol{r}(\boldsymbol{\mu r})/r^5-\mu/r^3]/4\pi$　其中$\boldsymbol{r}$是联结从磁极到所考虑的点的矢量。在一磁性物质中，这个场对诸原子间距的平均是和磁化强度方向相反，因面被称之为"退磁场"。

物质对一静场的响应可表示成$\boldsymbol{M}=[\chi]\boldsymbol{H}$；其中$[\chi]$是磁化率张量，是用来表征材料的磁性的主要的量之一。

在SI单位系和e.m.u.单位间的对应关系为1特(Tesla)$=10^4$高斯(Gauss)，$1A\cdot m^{-1}=4\pi10^{-3}$奥(Oe)。

· p. 373 ·

5.2.2　偶极场，退磁场

一磁场$\boldsymbol{H}$是由电流和每个原子的磁矩所产生。后者由偶极子贡献，可以通过将材料用分布在表面的密度与磁化强度成正比的磁极子代替来估计。由磁极子产生$\boldsymbol{H}$的线始于

北极而终止于南极，作为一个例子，在 5-1 图中显示了一条形磁体在零外加场中的 $\boldsymbol{H}$ 线。

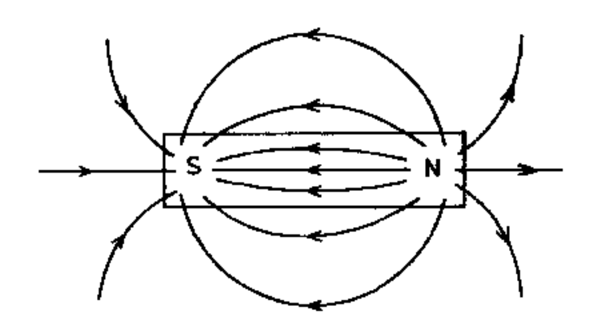


图 5-1　由一棒状磁铁在外场为零时产生的磁场，在材料内部，这个场就是退磁场

在磁体内 $\boldsymbol{H}$ 线构成与磁化强度相反的退磁场 $\boldsymbol{H}_d$。一般而言，$\boldsymbol{H}_d$ 在磁体内是非均匀的。然而对一椭球体，磁化强度和退磁场在磁体内是均匀的。特别是，当磁化强度是沿着椭球体的对称轴时，$\boldsymbol{H}_d$ 和磁化强度成正比：$\boldsymbol{H}_d=-N_d\boldsymbol{M}$，其中退磁因子或退磁系数 N_d 只和材料的形状有关，特殊情形下(i)对球体 $N_d=1/3$；(ii)对一伸长的椭球体当磁化强度平行其长轴[图 5-2(a)]时 $N_d\approx0$；(iii)对一薄层，当厚度与其面积小得多且其磁化强度垂直于它的表面[图 5-2(b)]时 $N_d=1$。

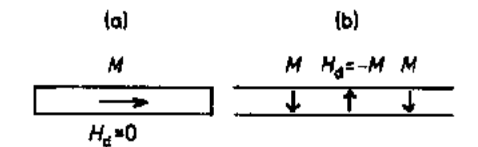


图 5-2　在一伸长的棒(a)和一薄层(b)中的退磁场

以后我们将看到退磁场的效应对于铁磁体和永久磁体中的畴结构是极为重要的。

作用在磁矩上的局域场 $\boldsymbol{H}$ 或内场 $\boldsymbol{H}_i$ 可以写成 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_i=\boldsymbol{H}_a+\boldsymbol{H}_d$，这里 $\boldsymbol{H}_a$ 是外加磁场，一般而言，$\boldsymbol{H}_d$ 是弱的，而通常用 $\boldsymbol{H}_a$ 的应该用 $\boldsymbol{H}_i$，特别是当磁化强度大的时候。

5.2.3　自由离子磁性

5.2.3.1　原子尺度的磁性起源

在原子尺度，磁性来自电子的两种形式的运动，轨道和自旋。轨道磁矩源于电子绕着核的运动可看成是在没有电阻的环路中的电流，在玻尔的关于原子的量子描述(1913)中，电子被假设为以速度 v 在一半径为 r 的轨道上运动，于是轨道磁矩为

$$\mu=SI=\pi r^2 ev/2\pi r=evr/2$$

此外在这一描述中，电子的角动量必须是 $\hbar=h/2\pi$(h=Planck 常数)的整数倍：$mvr=n\hbar$(m=电子质量)。这样：对于在第一个玻尔轨道($n=1$)的电子的磁矩为：$\mu_{轨道}=e\hbar/2m=\mu_B$。玻尔磁子 μ_B 是磁矩的一个基本量。它显示由电子自旋产生的磁矩严格地也有同样的数值 $\mu_{旋转}=2s\mu_B$，其中 $s=1/2$(见 5.2.3.2 节)。

• p. 374 •

核可以有一小的磁矩，但与电子相比，它很小，对总的磁性没有作用。

5.2.3.2 原子磁矩的量子描述

一个自由原子(或离子)的磁矩是所有电子的磁矩之和，描述在核和其它电子的平均势(Hartree 近似)场中的每个电子状态的波函数可以写成：

$$\psi_{n,l,m,s}(\boldsymbol{r}) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\phi)\chi_s \tag{5-2}$$

$R_{n,l}(r)$是径向波函数，$Y_{l,m}(\theta,\phi)$是球谐函数，量子数 l,m 表征轨道角动量，χ_s 中 $s=\pm 1/2$ 表征自旋角动量状态。

每个电子的能量 $\varepsilon_{n,l}$与量子数 m,s 无关。在这样的近似下，一个原子仅由其各个电子的量子数 n_i,l_i 表征，系统的状态称之为组态，对每个原子，最低能量的组态由考虑到电子是费米子(具有半整数自旋的粒子)而得到。其结果是总的波函数必定是对于粒子间交换是完全反对称的。特别是这意味着在同一时刻两个电子不能处于同样的状态(泡利原理)。对每个原子，能量最低的组态是在元素周期表中所给的那样。例如铁的组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$。电子是分在能量不同的壳层中，每一壳层的自旋和角动量为

$$\hbar\boldsymbol{L} = \sum_i \hbar\boldsymbol{l}_i \quad \text{和} \quad \hbar\boldsymbol{S} = \sum_i \hbar\boldsymbol{s}_i。$$

对闭壳层 $L=0,S=0$。因而只有不完全的壳层才有一轨道和自旋角动量，因而磁矩为

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S})。$$

下一步的近似是将电子间的关联和静电互作用考虑进来(在一个组态内，只考虑了每个电子和核间的静电作用)，它将组态能分裂而给出一些由量子数 L 和 S 表征的光谱项。光谱项间的间距约为 10eV[$\approx 10^5$K(Kelvin)如果 $E=kT$(k=玻尔兹曼常量)]。基态的 L 和 S 的数值由 Hund 法则给出：(i)S 有遵从泡利原理后的最大值；(ii)L 有遵从 S 值后的最大值。每个光谱项为$(2L+1)(2S+1)$重态。

S 最大是与空间波函数完全反对称相联系的。于是每个电子(或若壳层超过半满时的空穴)，属于不同的轨道而相斥的静电能就降低了。这样电子间的关联在原子内给出"铁磁性"，实际上在固体中的铁磁性有着相同的起源。

L 和 S 只是表征不完全的壳层(作为一例如铁属元素涉及 $n=3$ 和 $l=2$ 的 3d 电子)。
· p. 375 ·

在原子中，自旋磁矩和轨道磁矩间存在着耦合：每个电子在其自身的参考系中看到核在移动，从而受到一作用在自旋上的磁场。这一微扰可写成 $H_{s.o}=\Lambda\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$(自旋轨道或 Russell-Saunders 耦合)。其中 $\Lambda(\boldsymbol{L},\boldsymbol{S})$与项的 L 和 S 值有关，这样每个项分裂成由新的量子数 $\boldsymbol{J}$ 表征的多重态($\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$，其中 $\boldsymbol{J}$ 是总角动量)。

当壳层小于半满时基态的多重态是 $J=(L-S)$，而在其它情形则为 $J=L+S$。自旋轨道耦合导致多重态间的裂距为 10^2meV(10^3K)。在周期表中较重的原子有较强的 LS 耦合。作为一例，Cr^{3+}离子的 $3d^3$ 组态的分裂显示在图 5-3 中，基态的多重态由 $L=3,S=3/2$ 和 $\boldsymbol{J}=3/2$，表征写成$^4F_{3/2}$($4=2S+1$，$3/2=J$，F 对应于 $L=3$)。

每个多重态是 $2J+1$ 重的，而常用的基的波函数是 $|\boldsymbol{J},M_J\rangle$($M_J=J,J-1,\cdots,-J+1,-J$)，而 $J_Z|J,M_J\rangle=M_J|J,M_J\rangle$，其中 $\hbar J_Z$ 是总角动量算符。

$\boldsymbol{\mu}=\mu_B(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})$和 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 并不是共线的。然而在一多重态中 μ_i 和 J_i($i=x,y,z$)的矩阵元是成正比的，而一般可以写成 $\mu=\mathscr{G}_J\mu_B\boldsymbol{J}$ 其中 $\mathscr{G}_J$ 是 Lande 因子，它可以表示成：

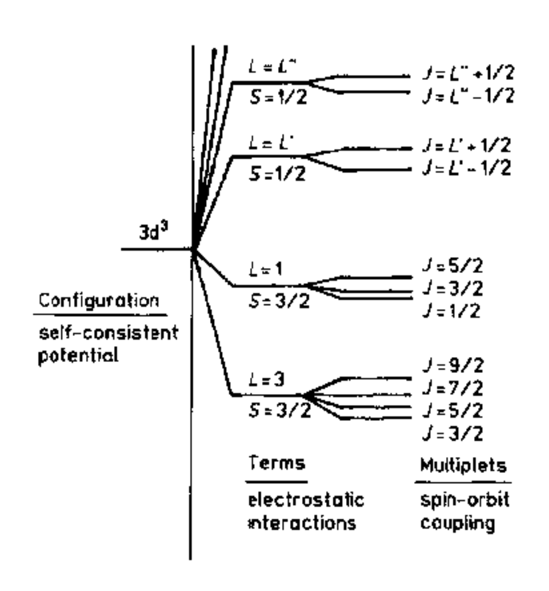


图 5-3 Cr^{3+}离子的 $3d^3$ 组态的劈裂

$$\mathscr{G}_J = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(2J+1)$$

5.2.3.3 两个最重要的磁性元素系列

在磁性中两个系列的元素起基本的作用这就是铁属(3d)和稀土(4f)。在表 5-1 和表 5-2中报道了这两个系列中的元素的电子组态和基态的多重态。这两个系列是重要的,因为未填满的壳层不是外层,而在固体中,3d(相对于 4f)层可以保持未填满,导致磁性。

表 5-1 铁属中自由原子的电子组态和基态多重态

Ar 壳层＋	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni
	$3d4s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^44s^2$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
	$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^7S_3$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$

表 5-2 自由稀土原子的电子组态和基态多重态

Xe 壳层＋	^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd
	$4f^26s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$4f^75d6s^2$
	$^3H_4$	$^4I_{9/2}$	$^5I_4$	$^6H_{5/2}$	^7F	$^8S_{1/2}$	$^9D_2$
Xe 壳层＋	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	
	$4f^85d6s^2$	$4f^{10}6s^2$	$4f^{11}6s^2$	$4f^{12}6s^2$	$4f^{13}6s^2$	$4f^{14}6s^2$	
	$^8H_{17/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$	$^3H_6$	$^2F_{7/2}$	$^1S_0$	

另一系列即锕系(5f)亦必须提到,虽然由于大多数元素具有放射性,同时对它的兴趣更多在于基础而不是应用,对它的研究较少。现时从事于对这一体系的研究在增多。

对由填充 4d 和 5d 壳层为特征的两个系列,它们是退局域化的,因而这些壳层的电子可参与导带,而它们对磁性的贡献一般是很弱的。

在上面引用过的元素之外的元素的化合物中,外壳层可以由束缚的或导带电子所填充,导致一个非磁性的闭壳层。

• p. 376 •

让我们回到 3d 和 4f 属，在这两属中，电子的空间扩展程度是不同的，由电子波函数的径向部分可以计算径向密度 $r^2|R_{n,l}(r)|^2$；在图 5-4 中作了比较。可以看到 4f 壳层要比 3d 层更局域，在以后将看到，当将原子放入固体中时，这一点有重要的后果。这两属间的另一个重要的差别在于自旋轨道耦合。确实它按 Z^4(Z=原子序数)变化，对 4f 化合物($\approx 10^4$K)要比 3d 化合物($\approx 10^2$K)大得多。

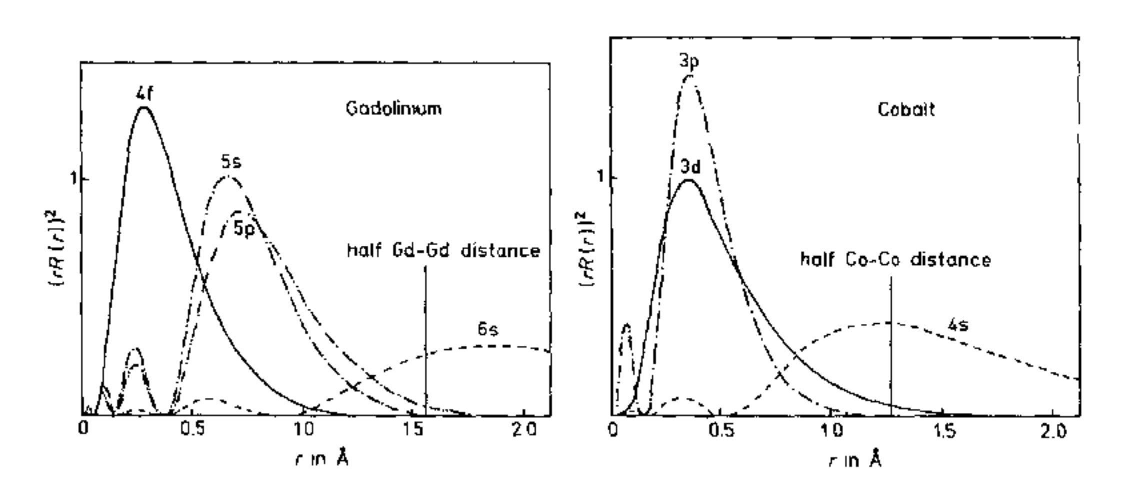


图 5-4　4f 属(Gd)和 3d 属(Co)的两个元素的外层电子轨道的径向密度

5.2.3.4　抗磁性

• p. 377 •

一抗磁物质由它的磁化率所表征。为了解发生了什么情况，让我们考虑在同一与外场垂直的轨道上按相反方向运动(图 5-5)的二个电子。我们假设这轨道不受外场的影响，并等价于一无电阻的电流回路。当加上外场时，Faraday 定律导致一电动势 $V=-\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}t$。作用在每个沿轨道半径 r 的轨道运动的电子的电场为 $E=V/2\pi r=-(\mu_0\pi r^2/2\pi r)\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$。结果加速度为 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}t=(\mu_0 er/2m)\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$，从而 $\Delta v=\mu_0 erH/2m$ 导致电子轨道矩的变化为 $\Delta\mu=-\pi r^2 e\Delta v/2\pi r=-\mu_0 e^2r^2H/4m=\chi_d H$。所有的电子有同样的贡献。因而对所有电子在外加场的反方向形成的一磁矩变化 $\Delta\mu$ 而感生一磁化强度，为了更好地计算磁化率 χ_d，我们应计入(i)更真实的轨道，(ii)每个原子的所有电子的贡献，及最后(iii)单位体积中的原子数。

抗磁磁化率的主要特征如下：

(i)实验观察到的 χ_d 与温度无关；

(ii)χ_d 非常小，为 10^{-4}到 10^{-5}量级；

(iii)χ_d 只对所有电子都处于闭壳层的物质的磁化率有贡献(单原子惰性气体，像 H_2，N_2……多原子气体，差不多所有的有机化合物……)；

(iv)由于没有电阻，一超导体是完全抗磁

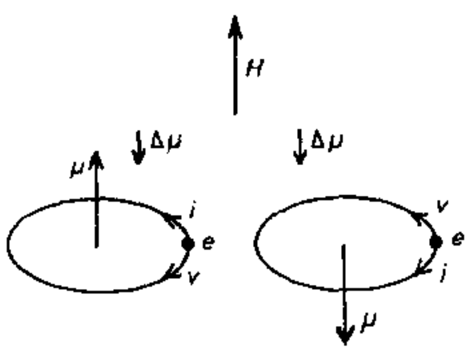


图 5-5　抗磁性的简化图形

体；这是 Meissner 效应的起因。

5.2.3.5 顺磁性-Curie 定律

原子具有内禀磁矩，但它们间没有相互作用的那种物质呈现出顺磁行为：磁化率为正的并随温度成反比 $\chi=C/T$。这是 Curie 定律。这一定律是使磁矩与外场平行排列的磁能 $E=-\mu_0\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}$ 和使磁矩倾向于无序的热效应间竞争的结果。其结果是只有部分的沿着磁场方向排列，因而得到一个小的磁化率。增加温度的结果是增加热运动的无序化效应，从而减小了磁化率。我们在 5.3 节中将看到这一 C/T 定律是更一般的被称为(Curie-Weiss)定律 $\chi=C/(T-\theta)$的一个特殊情形。其中 θ 表征原子间互作用。

经典模型：Langevin 函数

在这经典模型中原子带有一内禀磁矩 m_0，它可以有任意的方向。在外场 $\boldsymbol{H}$ 中磁能可以写成 $-\mu_0 m_0 H\cos\theta$，其中 θ 是 $\boldsymbol{m}_0$ 和 $\boldsymbol{H}$ 间的夹角，利用玻尔兹曼统计，磁矩方向沿着立体角 $d\Omega=2\pi\cdot\sin\theta d\theta$ 的部分为 $dN=\exp(\mu_0 m_0 Hu/kT)du/Z$，其中 $u=\cos\theta$，而 Z 为配分函数：

· p. 378 ·

$$Z=\int_{-1}^{+1}\exp(\mu_0 m_0 Hu/kT)du=\frac{2\sinh(x)}{x} \tag{5-3}$$

其中

$$x=\frac{\mu_0 m_0 H}{kT}$$

沿场方向磁矩的平均值为 $m=\langle m_0\cos\theta\rangle=kT\partial\ln Z/\partial H$。它导致磁化强度：$M=M_0\mathscr{L}(x)$其中

$$\mathscr{L}(x)=\coth x-1/x \tag{5-4}$$

是 Langevin 函数，他显示在图 5-6 中，对小的 x 值，$\mathscr{L}(x)\propto x/3$，$M$ 就和 H 呈线性关系：$M=N\mu_0 m_0^2H/3kT=\chi_0 H$，其中 N 是单位体积中的原子数，于是 $\chi_0=C/T$。这就是 Curie 定律，这里 Curie 常数 $C=N\mu_0 m_0^2/3k$。

在室温下，顺磁磁化率的量级为 1，远大于抗磁磁化率。

量子模型：Brillouin 函数

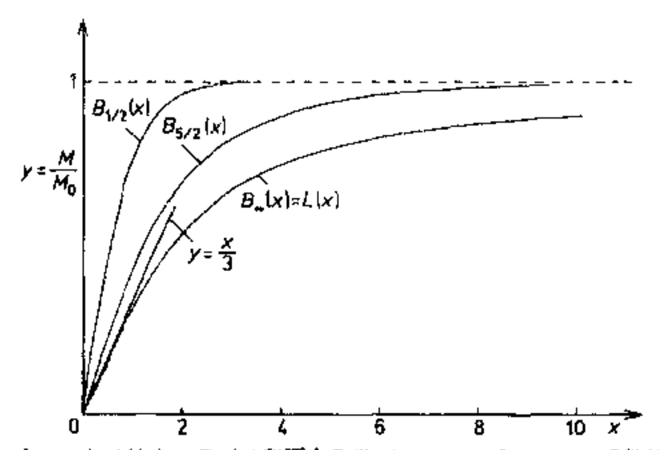


图 5-6 Langevin $\mathscr{L}(x)=\mathscr{B}_\infty(x)$和两个 Brillouin $\mathscr{B}_{1/2}(x)$和 $\mathscr{B}_{5/2}(x)$函数的表现。Langevin 函数的起始斜率也显示出来了

在量子模型中，磁矩沿量子化轴(Oz)的磁矩的投影只可以是分离的数值。在一外加磁场中，每一多重态(见5.2.3.2节)分裂成：

$2J+1$ 个能级。这些能级 E_i 是微扰哈密顿 $\mathscr{H}=-\mu_0 g_J \mu_B J_z H_z$ 的本征态：

$$E_i = -\mu_0 g_J \mu_B H_z \langle J, M_J | J_z | J, M_J \rangle = -\mu_0 g_J \mu_B H_z M_J \qquad (5\text{-}5)$$

当 $T=0$ 时，只有基态是占有的。每个原子的磁矩为 $\mu=g_J\mu_B J$。在 $T\neq0$ 时，我们必须考虑激发态的热占据。玻尔兹曼统计导致磁化强度 $M=M_0\mathscr{B}_J(x)$，其中，

$$\mathscr{B}_J(x) = (2J+1)/2J\coth[(2J+1)x/2J] - 1/2J\coth(x/2J) \qquad (5\text{-}6)$$

是 Brillouin 函数。这一函数对不同的 J 的数值画在图5-6中。当 x 小的时候，亦即 H 是小的，T 是高的时候，我们利用展式 $x=1/x+x/3+\cdots$ 于是 $M=CH/T$。Curie 常数为 $C=N\mu_0\mathscr{G}_J^2(J+1)\mu_B{}^2/3k$，中 $\mathscr{G}_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ 是有效顺磁磁矩。与导致 Langevin 定律的经典的描述不同，有效顺磁磁矩要稍大于饱和磁矩 $\mathscr{G}_J\mu_B J$。

· p. 379 ·

众所周知，经典效应可视为当量子数变为无限大时，量子效应的极限。容易看到 $\mathscr{L}(x)=\lim_{J\to\infty}\mathscr{B}(x)$。在两种描述中，磁化率的倒数的温度关系在整个温度范围内都遵从线性的 Curie 定律。至此我们没有考虑两个效应，即局域磁矩间的交换作用和来源于周围离子的电势的磁晶各向异性。实际上在大多数物质中，这些效应是重要的。我们将在5.3节中看到这两个效应对 Curie 定律的修正。

Brillouin 定律在诸如 $Gd_2(SO_4)_3\cdot8H_2O$ 的钆盐中证明是特别好。这里 Gd^{3+} 离子处于S态($L=0$)，没有磁晶各向异性，由于 Gd^{3+} 离子是非常的稀，原子间的互作用非常小。

本节文字：取自 Cullity(1972)的著作，1—21页和85—110页。

5.3 固体中的局域磁矩

在前节中，我们考虑了一孤立离子的系综。实际上在一固体中，磁性原子彼此间互相作用，并处于周围的电势场中。这节中致力于这两个效应，并假定磁矩是局域的。

局域磁矩间的磁性互作用倾向于磁有序化，它和热无序效应是竞争的。每个材料有一临界温度(或有序化温度)，它是磁相互作用的度量。在这温度之上，热效应为主，材料是顺磁的，低于这一温度，磁互作用为主，材料是磁有序的。与周围电势场的作用，通过将轨道(通过 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 耦合从而将自旋)与晶格相联系，导致磁各向异性的主要部分即磁晶各向异性。

5.3.1 磁互作用和分子场模型

5.3.1.1 磁互作用的起源：交换耦合

称之为交换作用的局域磁矩间的重要的互作用和原子内的电子间所发生的具有同样的来源：两个电子间的关联导致自旋平行和反平行状态有不同的能量。这是总的波函数为反对称的，亦即置换两个电子(交换作用是对属于两个不同的原子的电子而言)时改变符号的泡利原理要求的结果。一反对称的自旋态与对称的轨道态相联系，反之亦然。来源于静电作用的关联效应导致反对称的和对称的轨道态能量的劈裂。因而对称的(↑↑)和反

对称的(↑↓)自旋态的能量的分裂。当两个相邻原子的磁轨道充分扩展而导致它们间有直接重叠时,上述过程导致这原子的自旋间的一个被称之为直接交换作用的有效相互作用。在 3d 金属间化合物中发生的这一直接交换作用是原子间最大的互作用,特别是它造成在技术上常用的铁磁体中发现的高的磁有序温度。这一互作用作为距离的函数的变化如图 5-7 中的 Slater-Neel 曲线所示。

• p. 380 •

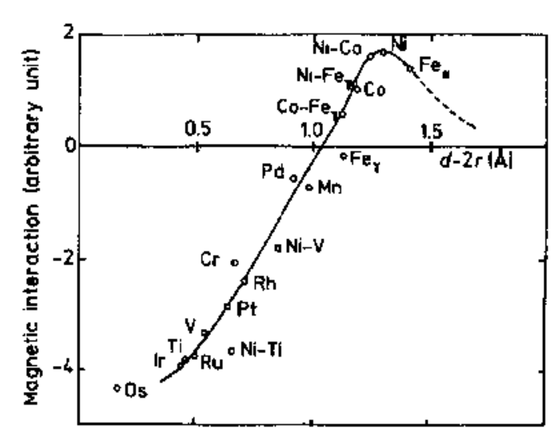


图 5-7 Slater-Neel 曲线:交换作用对 3d 金属和合金中的磁壳层间距离的关系
(d=两个原子间的距离,r=磁壳层半径)

当两个邻近原子的磁性轨道对于重叠而言太局域化了时,例如对 4f 系,如果系统是金属性的,交换过程可以通过传导电子发生。这导致 RKKY 间接交换作用,它将在 5.5 节中再强调。

最后,若像在陶瓷中那样没有传导电子,磁性原子被诸如氧那样的非磁原子所隔开,而后者的外电子参加共价结合和作为交换作用的一个媒介,这是在第 6 章中所描绘的超交换作用。

在所有情形里,两个离子间的有效交换作用能或 Hamiltonian 可写成:

$$H_{ij} = - J_{ij}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j \tag{5-7}$$

在 3d 为基的材料中:$J_{ij} \approx 10^2 - 10^3$K。对于 4f 原子间的间接作用:$J_{ij} \approx 10$ 到 10^2K。

5.3.1.2 分子场模型

由于自旋轨道耦合,原子间的自旋-自旋互作用等价于磁矩之间的互作用:

$$H_{ij} = - \mu_0 n_{ij}\boldsymbol{m}_i\boldsymbol{m}_j \tag{5-8}$$

于是整个固体的互作用能被考虑成:

$$H = -\frac{1}{2}\mu_0 \sum_{i,j\neq i} n_{ij}\boldsymbol{m}_i\boldsymbol{m}_j = -\frac{\mu_0}{2}\sum_i \boldsymbol{m}_i\boldsymbol{H}_i \tag{5-9}$$

其中

$$\boldsymbol{H}_i = \sum_{j\neq i} n_{ij}\boldsymbol{m}_j$$

$\boldsymbol{H}_i$ 可以当成一局域磁场称之为分子场,它随时间而涨落并且依赖于瞬时的磁矩值 $\boldsymbol{m}_j$。为了求解这个复杂体系,Weiss 在 1906 年提出一十分简单又新颖的平均场模型,它使磁学得到重要的进展。这一模型基于忽略 $\boldsymbol{H}_i$ 的涨落性质的强有力的假设。平均能量:

$$\langle H\rangle_T = \frac{\mu_0}{2}\sum_i \langle \boldsymbol{m}_i\boldsymbol{H}_i\rangle_T \tag{5-10}$$

于是变成：

$$\langle H\rangle_T = \frac{\mu_0}{2}\sum_i \langle \boldsymbol{m}_i\rangle_T\langle \boldsymbol{H}_i\rangle_T \tag{5-11}$$

其中 $\langle \boldsymbol{H}_i\rangle_T = \boldsymbol{H}_m = \sum_{i\neq j} n_{ij}\langle \boldsymbol{m}_j\rangle_T$ 是分子场*，它和近邻离子的磁矩有关，如果所有的磁矩是相同的 $\langle \boldsymbol{m}_i\rangle_T = \langle \boldsymbol{m}\rangle_T$，而且

$$\boldsymbol{H}_m = \frac{1}{\mu_0} W\boldsymbol{M} \tag{5-12}$$

其中 $\boldsymbol{M} = N\langle \boldsymbol{m}\rangle_T$ 是单位体积的磁化强度，它含 N 个原子，而 $W = \sum_{i\neq j} n_{ij}/N$

n_{ij}是约化到一个原子磁矩的局域分子场系数。作为分子场 H_i 以 $A \cdot m^{-1}$ 为单位而 m_j 单位为 $A \cdot m^2$，n_{ij}对应于体积的倒数，而 W 是无量纲的。

· p. 381 ·

5.3.2 磁有序材料的分子场模型

在本节中我们描述表征铁磁、亚铁磁、反铁磁、螺旋磁和调制磁结构的行为的重要特征。

5.3.2.1 铁磁性

当交换作用倾向于使原子磁矩平行排列时出现铁磁性。在 0K 时排列是完全的，导致一自发磁化 $M_s(T=0)=M_0$，它达到可能有的最大值。当温度增加时，$M_s(T)$减小，而在称之谓 Curie 温度 T_c 时消失，在这温度以上是顺磁性的。在 5.11 节中我们会看到，由于磁畴的存在，在这些畴中的磁化排列在不同的方向上，一个铁磁体一般是没有净磁化的。但一外加场很容易感生一大的磁化(见，例如磁化随外场的依赖示意在图 5-15(a)和显示在图 5-17 和图 5-18 中的纯 Fe 和 Co 单晶的磁化)。一铁磁体的实验上的表征为(i)在低温低的外加场中有大的磁化率(在低的内场 H_i 下对应于一无限大磁化率，见 5.2.2 节)。(ii)在 T_c，磁化率有一陡降。这些行为可以从图 5-15(a)和 5-16(a)中看到并将在后面讨论。

让我们回到铁磁性的微观方面。最简单的模型利用 Langevin 定律(见节 5.2.3.5)。在分子场理论中，交换作用等价于一外加场，它们可以简单地在式(5-3)中用 $H+WM$ 代替 H 来考虑。这导致：

$$x = \mu_0 m_0(H + WM)/kT \tag{5-13}$$

从而

$$y = \frac{M}{M_0} = \frac{NkT}{\mu_0 W M_0^2}x - \frac{H}{WM_0} \tag{5-14}$$

此外

$$y = \mathscr{L}(x) \tag{5-15}$$

对每一 T 和 H 值，M 从式(5-14)和(5-15)得到，这可以用图解法求得(见图 5-8)。在零外加场($H=0$)时，式(5-14)y 对 x 是通过原点 0 的直线，在低温，这直线的斜率较小，而非平庸解对应于点 A，给出一有限的 y 值，亦即一不为零的饱和磁化 $M_s(T)$。当温度升高

时，直线 OA 的斜率增大，A 点在 Langevin 曲线上向左移（点 A'，A''…）$M_S(T)$ 减小而在 T_c 时消失，直线(0)的斜率等于 Langevin 函数 $\mathscr{L}(x)$ 靠近原点的微商。从 $\mathscr{L}(x)$ 在 $x=0$ 附近的展式：

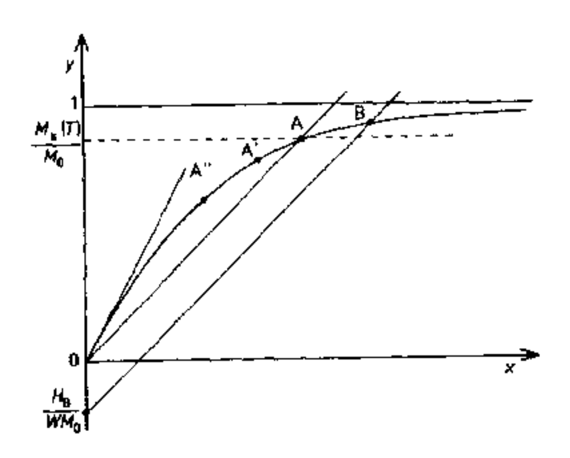


图 5-8 Langevin 函数（曲线 $OA''A'AB$）及简单铁磁体中图示法确定任何外场和温度的磁化

• p. 382 •

$$y = M/M_0 = x/3 - x^3/45 + \cdots \tag{5-16}$$

我们得到 $T_c = CW$。

在一比 T_c 小的给定的温度（例如 T_1）当加了外场后，直线向左移斜率相同（例如对 $H=H_1$，直线 CB）。于是磁化随外场而增加，当温度小的时候，因而自发磁化大的时候，这一增加是慢的。在 T_c 以上亦即在顺磁区内，CB 的斜率大于(D)，在低外加磁场中磁化是小的。从式(5-16)得到低场的磁化率为

$$\chi = (\mathrm{d}M/\mathrm{d}H)_{H=0} = C/(T - T_c) \tag{5-17}$$

这是顺磁磁化率，它遵从所谓的 Curie-Weiss 定律。如所预期的 χ 在 T_c 发散。磁化率的倒数为 $1/\chi = 1/\chi_0 - W$，显示交换作用简单的导致磁化率的倒数相对于在无相互作用的磁化率倒数 $1/\chi_0 = T/C$ 有一移动(5.3.3.5 节)(图 5-9)。

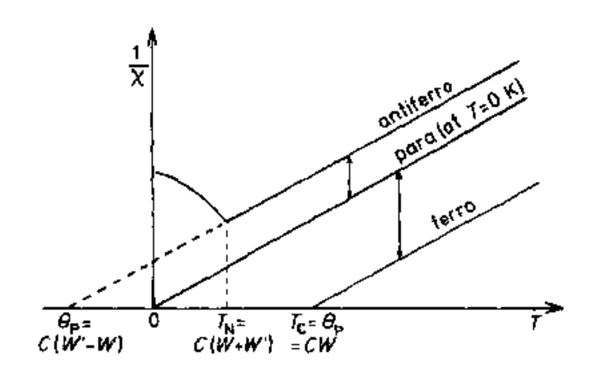


图 5-9 示意的表示顺磁的(降到 0K)铁磁的和反铁磁的磁化率倒数

如果我们采用 Brillouin 函数，则从 Langevin 函数得到的结果稍有修正，这些模型的最好例证是在 Gd 基铁磁合金中观察到的。在这里，在哈密顿中没有额外的贡献必须加进

来。在此情形需要考虑 $\mathscr{B}_{7/2}$函数。这个模型对金属铁也给了一个好的说明。在第一步近似中,铁的磁化可以当成是局域的并用这模型给了比较好的阐明。对于其它材料,Brillouin 函数只给了定性的描绘,这或是由于磁矩不够局域(3d 金属)或是由于各向异性效应和交换作用是同一量级(大部分稀土)。

5.3.2.2 反铁磁性

在一简单的反铁磁体中,磁性原子分成两个次格子,它们有相等的磁化但反平行。于是在任何温度其净磁化为零。外加上平行或垂直于零场中的磁矩的方向的外磁场,它们的磁化率是不同的,如图 5-10 所示。

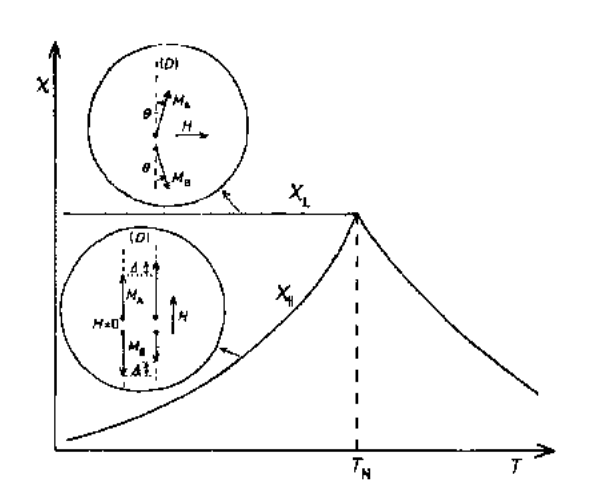


图 5-10 反铁磁的低温的平行和垂直磁化率的示意表示

• p. 383 •

Neel 温度

令 $W_{AB}=W_{BA}=-W(W>0)$ 及 $W_{AA}=W_{BB}=W'(W'>0)$分别是两个次格子间和每个次格子内的分子场,作用在 A 和 B 次格子上总的场为

$$H_{\substack{A\\B}} = H - WM_{\substack{B\\A}} + W'M_{\substack{A\\B}} \tag{5-18}$$

在每一温度 M_A 和 M_B 由

$$M_{\substack{A\\B}} = M^0_{\substack{A\\B}}\mathscr{B}_J\left(\frac{\mu_0 m_0 |H_{\substack{A\\B}}|}{kT}\right) \tag{5-19}$$

给出。当 $\mathscr{B}_J$ 的参量小的时候,亦即外场小,温度足够大时,有

$$M_{\substack{A\\B}} = \frac{C}{T}\left(H - WM_{\substack{B\\A}} + W'M_{\substack{A\\B}}\right) \tag{5-20}$$

其中 $C=N\mu_0 m_0^2/3k$,N 为单位体积中 A(或 B)原子数。对 $H=0$,只有在低于有序化温度 T_N 或 Neel 温度时方程式(5-20)有 $M_A\neq 0, M_B\neq 0$ 的解。因而

$$\left(1-\frac{CW'}{T_N}\right)^2 - \left(\frac{CW}{T_N}\right)^2 = 0 \tag{5-21}$$

导致 $T_N=C(W+W')$,T_N 于是是分子场系数绝对值之和的度量。

顺磁磁化率

在 Neel 温度以上，对小的外场 H：

$$M = M_A + M_B = 2CH/(T-\theta) \tag{5-22}$$

给出

$$1/\chi = (T-\theta_p)/2C \tag{5-23}$$

其中 $\theta_p = C(W'-W)$。我们得到一 Curie-Weiss 行为，与铁磁情形相反，θ_p 小于 T_N，特别是其可以是负的。同样，在 T_N 处 χ 有一有限值。这一行为在图 5-9 中表示出来。

垂直磁化率

当外加场与反铁磁方向(**D**)垂直时，每个次格子的磁化转一小角 θ(图 5-10)直到 Zeeman 能 E_Z 的降低与交换能 E_{ex}和各向异性能 E_A(见 5.2.3 节)的增加相平衡。由 $|M_A| = |M_B| = M$，这三个能量可以写成 $E_Z = -2\mu_0 MH\theta$，$E_{ex} = -\mu_0 WM^2(1-2\theta^2)$和 $E_A = K\theta^2$。这里 K 是各向异性常数，由总能极小得到 $\theta = \mu_0 MH/(2\mu_0 WM^2 + K)$。于是垂直磁化率为

$$\chi_{\perp} = \frac{2M\theta}{H} = \left[W\left(1+\frac{K}{2\mu_0 WM^2}\right)\right]^{-1} \tag{5-25}$$

W 几乎是与温度无关的，而 $K/2M^2$ 与温度很弱的依赖关系，因而在 T_N 以下，磁化率几乎是一常数(图 5-10)。

平行磁化率

如图 5-10 中所示，当外加场与磁矩共线时，在一外场 H 下，平行和反平行的次格子的磁化分别为 $M+\Delta$ 和 $M-\Delta$(若 $T\neq 0$ 对经典磁矩)。当 H 和 Δ 小的时候，得：

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Cb(T)}{T+C(W-W')b(T)} \tag{5-26}$$

其中 $C = \frac{\mu_0 m_0 M_0}{kT}\mathscr{B}'_J(0)$ 及 $b(T) = \frac{\mathscr{B}'_J\left[\frac{m_0}{kT}(W+W')M_T\right]}{\mathscr{B}'_J(0)}$

• p. 384 •

$\chi_{\parallel}$ 随温度 T 而减小并在 0K 消失(图 5-10)。式(5-26)在任何温度都成立。容易看到只有在 T_N 处有一斜率的不连续。

变磁性

在一反铁磁体中，在 T_N 以下 $\chi_{\perp}$大于 $\chi_{\parallel}$这意味着磁矩差不多和 **H** 垂直的状态要比磁矩和 **H** 共线的能量低。因此在后一情形，磁矩有一取前者的趋势。然而这一效应与倾向于在零场时稳定的位形的磁晶各向异性相竞争。在所述的反铁磁的简单的模型中，必须考虑两种情形：(i)如果各向异性能足够的小(图 5-11)，当外场平行于反铁磁方向(**D**)时(曲线 b)，当 H 增加到超过一临界值，磁矩转到在图中所示的位形，导致磁化的一个突然增加，在较高的外场中，磁矩稍转向外场方向。(ii)如果单轴各向异性足够大(图 5-12)。当外场平行于(**D**)(曲线 b)，磁化保持在同样的方向上。当外场增加超过一临界值时，反平行于外场的磁矩突然转到平行于外场，导致在磁化曲线出现一台阶。

在所有情形中，外场垂直于(**D**)，磁化线性地增加直到饱和[图 5-11 和 5-12 中的曲线(a)]。这一变化相应于磁矩逐渐转向外场的方向。

无论各向异性多强，当 **H** 平行于反铁磁方向时，一单晶的磁化曲线上会有一转变。因而在一多晶上作测量时，这样的行为称为变磁性转变。当外场大到足够克服反铁磁耦合时，对所有的反铁磁化合物中都观察到这样的行为。可以观察到一个大的变磁性转变取决

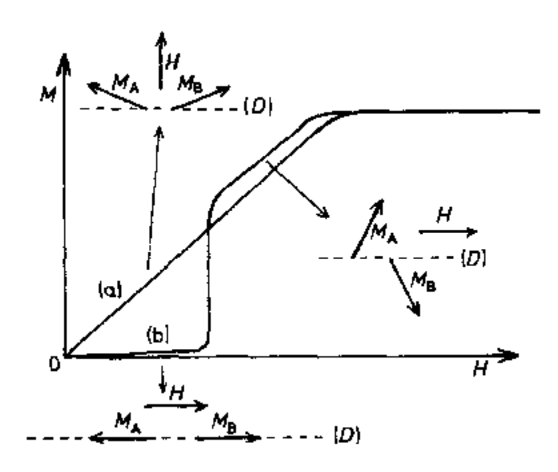


图 5-11 在具有弱磁晶各向异性的反铁磁体中低温下磁化过程的示意表示
(a)$H \perp (D)$;(b)$H \parallel (D)$;变磁性转变

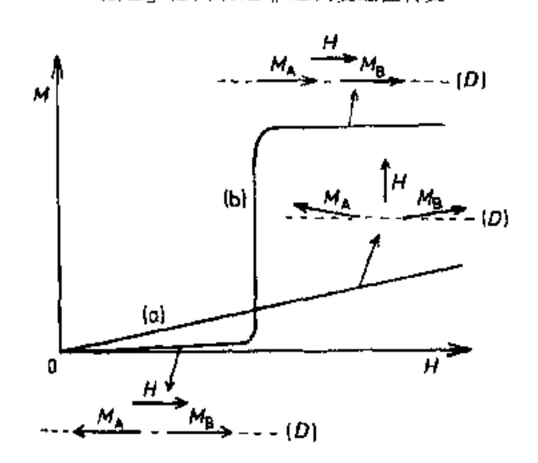


图 5-12 有强磁晶各向异性的反铁磁体中低温磁化过程的示意显示。
(a)$H \perp (D)$;(b)$H \parallel (D)$;变磁性转变

于化合物,特别在强的单轴各向异性化合物中,可以在几个变磁性转变之后达到外场感生的铁磁性(几个阈值场磁化的跳跃等于部分饱和磁化)。每一个相应于一部分反平行于外场的磁矩翻转。

• p. 385 •

5.3.2.3 亚铁磁性

亚铁磁性是不同的次格子的磁化强度不等的反铁磁体。这要求不等价的磁次格子和(或)原子。Neel 首先预言,并从理论上给以描绘。我们考虑两种不同类型的磁性位置 A 和 B 有不同的磁矩($M_A \neq M_B$)。作用在 A(或 B)原子上的总的场为

$$\boldsymbol{H}_{\substack{A\\B}} = \boldsymbol{H} + W_{\substack{AB\\BA}} M_{\substack{B\\A}} + W_{\substack{AA\\BB}} \boldsymbol{M}_{\substack{A\\B}} = \boldsymbol{H} - W\left(\boldsymbol{M}_{\substack{B\\A}} - {}^{\alpha}_{\beta}\boldsymbol{M}_{\substack{A\\B}}\right) \tag{5-27}$$

其中 $W = -W_{AB} = -W_{BA}$ $(W>0)$ 及 ${}^{\alpha}_{\beta}W = W_{\substack{AA\\BB}}$。

为了简化这一复杂的问题,第一步设 $\alpha=\beta=0$,利用式(5-27)我们得到有序化温度 $T_c = W\sqrt{C_A C_B}$ 其中 $C_{\substack{A\\B}} = \mu_0 N_{\substack{A\\B}} m^2_{\substack{A\\B}}/3K$。在 T_c 时出现自发磁化 $|M_S| = |M_A - M_B|$,$M_A =$

$\sqrt{C_A/C_B}\cdot M_B$。在低温时 M_A 和 M_B 不再成比例。而 M_S 对温度的关系可以有如在图 5-13 中示意的不同的形状。最有意思的情形是图 5-13 中的情形(N)。其中体自发磁化强度不但在 T_c 为零而且在较低的抵消点温度 T_{Co}处为零。发生这一情况是两个次格子完全互相抵消。这样行为的条件是(i)$N_Am_A>N_Bm_B$ ($M_A>M_B$ 在 $0K$)及(ii)$N_Am_A^2<N_Bm_B^2$ ($M_A<M_B$ 当 $T_{Co}<T<T_c$ 时)。

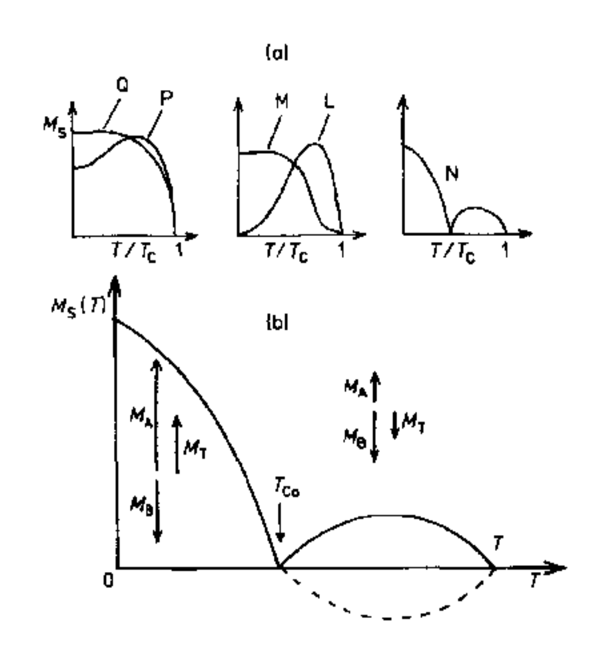


图 5-13 (a)Neel 所建议的亚铁磁体中不同类型的自发磁化的温度关系(b)情形 N 的详情

顺磁磁化率

T_c 以上磁化率的倒数可以写成;

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T+\theta_P}{C}-\frac{\gamma}{T-\theta}$$

其中 $C=C_A+C_B$ 是磁矩 m_A 和 m_B 的 Curie 常数的平均值。θ,γ 和 θ_P 是与 W,α,β,C_A 和 C_B 有关的常数。磁化率倒数的温度变化有两个渐近行为;对无限大温度 T 与温度轴交于 $T=-\theta_p$称为渐近 Curie 点。另一个为 $T=\theta$。

对体的磁测量,亚铁磁性和铁磁性没有很大的不同。初看不容易区分两者的可能性。特别当一种位置的磁化比另一种位置的小很多时。在这两种情形在低温时,可看到有一表征铁磁体的磁化与场有关的自发磁化。在高温,磁化率的倒数与温度是线性的(Curie-Weiss 行为)而当 T_c 时为零。主要的区别在于自发磁化的温度变化。

• p. 386 •

5.3.2.4 螺旋磁性和自旋波调制结构

螺旋磁性

上面所考虑的是包括共线的磁次格子的简单的磁结构。中子衍射实验表明结构有广得多的变化。对特殊的相互作用,无公度的长周期磁结构可以变得稳定,其中螺旋磁性和自旋波调制结构是最简单的例子。让我们考虑一单轴晶体(六角或四方的),其磁原子在相

同的平行层内。让我们假设各向异性使磁矩在层内。我们再假设在每一层内磁矩是平行的，给出一磁化 M。只考虑在层内的，和最近邻的 $1(W_1)2(W_2)$ 层间的交换作用。如图 5-14(a)所示的位形的能量可写成：

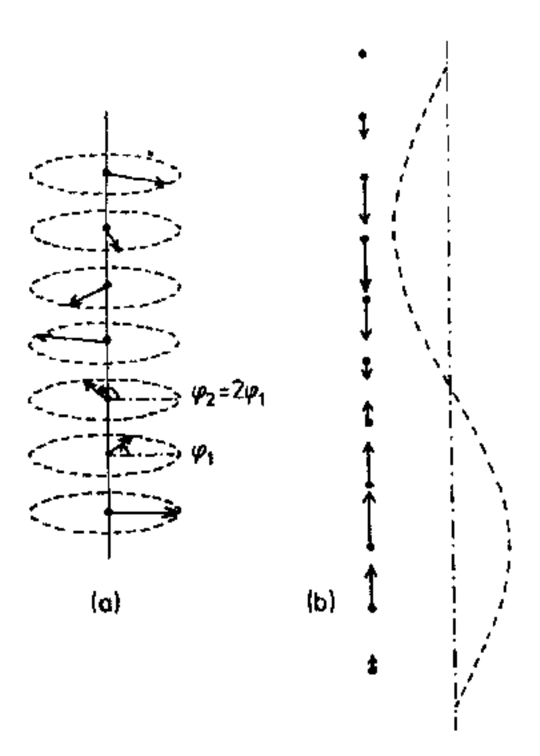


图 5-14　螺旋磁性(a)和正弦波调制结构(b)

$$E_{ex}=-\frac{M^2}{2}(W_0+2W_1\cos\varphi+2W_2\cos 2\varphi) \tag{5-28}$$

其中 $\varphi_n=n\varphi$。E_{ex}求极小得到三种磁位形：(i)铁磁性($\varphi=0$)；(ii)反铁磁性($\varphi=\pi$)；(iii)螺旋磁性 θ 由 $\cos\varphi=-W_1/4W_2$ 给出。当 $W_2<0$ 及 $|W_2|>|W_2/4|$时，螺旋结构是最稳定的。像所有体磁化为零的化合物一样，螺旋磁体的体磁性与简单的反铁磁体类似：磁化率 χ 总是小的，而 Neel 温度 T_N 由 χ 极大表征。此外在 T_N 以下有一变磁性转变，虽然与一常规的反铁磁的相比不那么显著。

自旋波调制结构

上述情形中，各向异性使磁矩在层内($K<0$，若各向异性能写成 $E_A=K\sin^2\alpha$，α 是磁矩方向与单轴方向间的夹角，见 3.3.1 节)。如果我们有同样的正负相互作用的竞争，而强的单轴各向异性有利于沿垂直于层的轴方向($K>0$)。磁矩总是沿轴向，但其幅度随着距离作正弦式的变化，其周期和相应的螺旋结构的相同的数值 W_1/W_2[图 5-14(b)]。

· p. 387 ·

要注意的是在这样的结构中，大多数原子的磁矩都减小了。设磁矩可以用 Langevin 函数或 Brillouin 函数来描述。只有在温度是不太小时，磁矩才有可能减小。这是为什么一般而言正弦波调制的结构均在低温，特别是 0K 不稳定的原因(Elliott，1961；Kaplan，1961)。确实，在式(5-14)中，当 $T\to 0K$，$x\to\infty$，无论外场的数值如何，所有磁矩有它们的最大值。于是在低温，磁结构转变成磁矩全相等的状态。然而在没有外场或交换场时，基

态是单重态，在 $T=0$K 的磁矩是由场感生的(这是在磁学中十分普遍和基本的结果)并且随场缓慢地增加。这样在 0K，假如分子场的幅度是随着距离调制的，它将感生一调制的磁化。这样一个自旋波调制结构在 0K 可以是稳定的(Gignoux 等，1972a)。在以后(5.6.3.2 节和 5.7.3 节)我们将看到这样的结构的两个例子，其中单重态基态来源于两个不同的互作用。

5.3.2.5 总结

当通过磁测量来表征一个有交换相互作用的多晶材料时，我们可观察到两种类型的表现：(i)主要是铁磁性的行为亦即有自发磁化(ii)主要是反铁磁性的表现亦即没有自发磁化。

铁磁性和反铁磁性的行为分别可用在图 5-15 和图 5-16 中所示的图形来表征。在任何一种情形都需要用中子衍射实验来确定真正的磁结构：铁磁共线的或是倾角的，亚铁磁的，共线反铁磁的，螺旋磁性或调制结构(Bacon，1975；Rossat-Mignod，1986)。

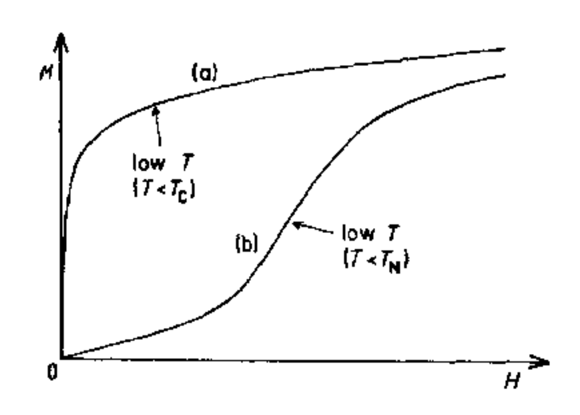


图 5-15 在铁磁(a)和反铁磁(b)情形中低温磁化曲线的典型的变化

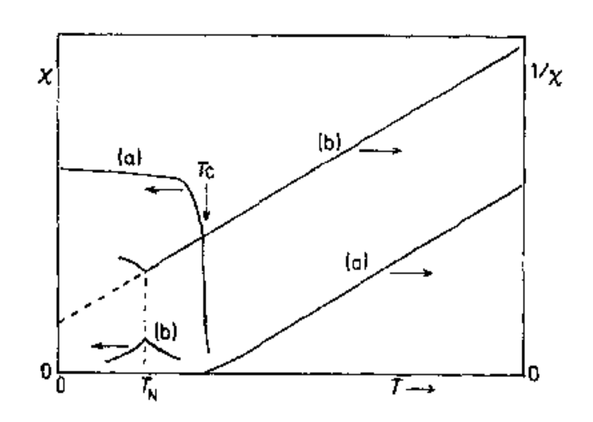


图 5-16 在铁磁(a)和反铁磁(b)情形中低温磁化率和顺磁磁化率倒数典型的变化

· p. 388 ·

5.3.3 磁晶各向异性-晶体电场(CEF)

大多数物质具有磁各向异性，对它们的磁性起了支配的作用。在不同类的各向异性

中，起源于晶体电场(CEF)的磁晶各向异性是占主导的，并且是本节的主题。实际上CEF不但引起磁晶各向异性，同时还引起其它的重要的效应。我们随后可以看到对大多数材料尤其是那些含稀土元素的材料的磁性而言是主要的。其它形式的磁各向异性如形状各向异性，交换各向异性将在其它章节中较简单地讨论。如我们将在下面要看到的，CEF对于前面描述过的磁性有很大影响，特别是 M 对 H，和 χ 对 T 当作单晶测量时强烈的依赖于取向。

5.3.3.1 磁晶各向异性的经典处理

图5-17和图5-18中显示了铁和钴单晶的磁化曲线。铁为立方结构，沿[001]，[101]和[111]三个主要对称方向测量磁化。沿[001]磁化最大，且在很小的外场下就达到其最大值。这意味着自发磁化是沿[001]，这是易磁化轴。当场沿[101]和[111]轴加时，磁化并非立刻转向 H。开始磁矩仍平行[001]，磁化在零内场下测量 $M_{[101]}$ 和 $M_{[111]}$ 对应于自发磁化在这些方向上的投影；这即是所谓的相定律。当磁场增加时，磁化变成与外场平行，沿着这些所谓难磁化轴测量和沿着易磁化轴测量的磁化曲线之间的面积就是各向异性能。对立方对称，这能量可以写成：

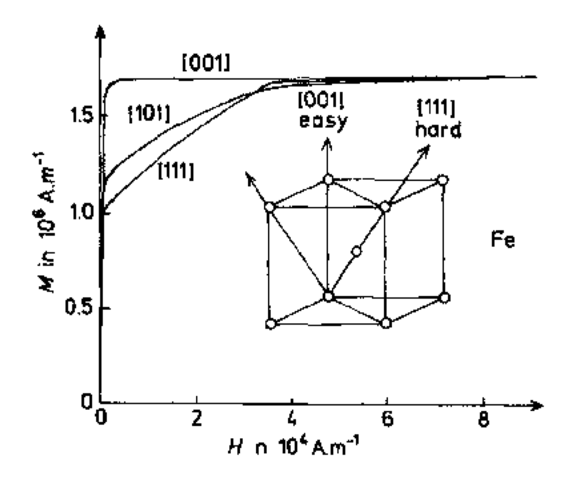


图5-17 单晶铁(立方对称)的磁化曲线

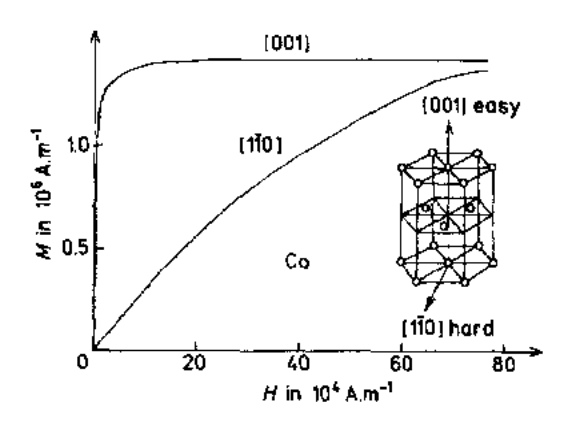


图5-18 钴单晶(六角对称)的磁化曲线

· p. 389 ·

$$E_A = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \cdots \tag{5-29}$$

其中 $\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3$ 分别是磁化与[100],[010]和[001]方向间夹角的余弦,K_1,K_2 是各向异性常数,一般随温度上升而下降。

钴是六角的。图 5-18 中的磁化是沿平行和垂直于 $\boldsymbol{c}$([001])轴(在垂直于 $\boldsymbol{c}$ 轴的基面内的各向异性很弱)。我们观察到一很大的各向异性。两个与零场中磁化方向垂直的测量方向是零垂直于 $\boldsymbol{c}$。对这样一种对称性,各向异性能可以写成:

$$E_A = K_0\alpha_3^2 + K_1\alpha_3^4 + \cdots \tag{5-30}$$

实际上这样处理磁晶各向异性是唯象的。特别是它和磁化的数值无关,它也不能解释沿易磁化方向磁化强度的减小及经常观察到的磁化的各向异性 ΔM,这里 ΔM 是当场足够的大,使磁矩排在该方向时,在两个轴方向磁化强度之差。然而当交换能比各向异性能大得多时,例如在上面描述的两个情形,这个经典的描绘是一个很好的近似。

5.3.3.2 晶体电场(CEF)

关于 CEF 的一般的评述

由于静电作用,轨道是和晶格相联系的,例如在图 5-19 中状态(a)从能量上要比状态(b)有利。轨道矩以及通过自旋轨道耦合从而自旋矩就和晶格相联系。这是磁晶各向异性的起源。这些静电作用通过离子球对称的破坏,使自由离子的多重态的简并消除。

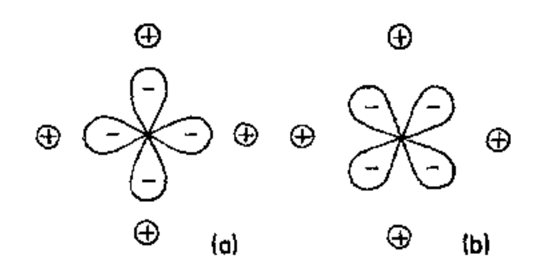


图 5-19 由点电荷产生的晶场中 xy 型的 d 轨道

此时必须考虑两个很不同的情形。实际上在 3d 过渡金属(Fe 属)和 4f(稀土原子)系中,自旋轨道耦合和晶场的相对重要性表示在图 5-20 中。在 4f 系中 L-S 耦合要比 3d 属的大得多,因稀土的核带有较大的电荷及磁性的 4f 电子的局域化是大的。另一方面由于这后一特征,在 4f 系中晶场要较弱些。

如图 5-19 中所说明的,CEF 的起源是非球对称的轨道和也是非球对称的环境的静电场间互作用的结果。下面我们将考虑 4f 离子,其 CEF 效应要比自旋轨道耦合小一个量级。

· p. 390 ·

CEF 产生的自由离子多重态的劈裂

自由离子的每个多重态由量子数 J 所表征并与旋转群的表示 D_J 相联系。这表示当进行一旋转操作 R 时,波函数 $|J,M_J\rangle$ 按矩阵 $D_J(R)$ 变化。令 G 是所研究的离子所处的位置的点群对称,微扰的电势对于对称 $G\cdot D_J$ 操作是不变的(见附录 1)因而可按群 G 的不可约表示约化。于是多重态的简并消除了。每个表示 Γ_i 相应一个能级其简并度等于 Γ_i 的阶数。如在附录 1 中所解释的群论可以预言 CEF 使多重态的分裂,但它不能确定能级

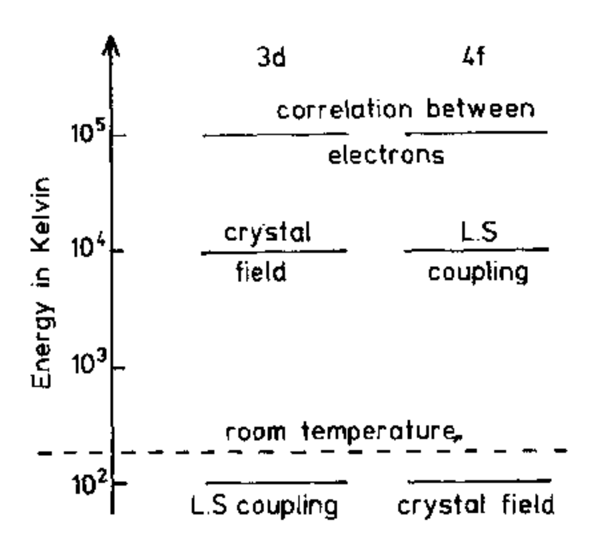


图 5-20 3d 和 4f 离子中的晶场和自旋轨道耦合

E_i 在分裂了的多重态中的位置。

微扰哈密顿

令 $V(\boldsymbol{r}_i)$是作用在位于 $\boldsymbol{r}_i$ 处的电子的静电势，由于 CEF 的微扰哈密顿可写成：

$$H_C = \sum_i q_i V(\boldsymbol{r}_i) = -e \sum_i V(\boldsymbol{r}_i) \tag{5-31}$$

求和限制在对未满壳层(在稀土的情形为 4f)的电子，因在一级微扰中，CEF 对闭壳层没有影响。$V(\boldsymbol{r}_i)$可用球谐函数 Y_l^m 展开：

$$V(\boldsymbol{r}_i) = \sum_i r_i^l \sum_{m=-l}^{+l} A_l^m Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \tag{5-32}$$

在这一表示式中项的数目受所研究的离子位置的对称性的限制。A_l^m 是 CEF 的参数，它表征了化合物。$l>6$ 的项没有考虑，因为由于需要进一步展开的选择法则，它们对磁壳层的状态没有作用。

作为一例子，一占据六角对称位置的离子：

$$V(\boldsymbol{r}_i) = A_2^0 r_i^2 Y_2^0 + A_4^0 r_i^4 Y_4^0 + A_6^0 r_i^6 Y_6^0 + A_6^6 r_i^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \tag{5-33}$$

在这个六角的情形，参数 A_l^m 的数目是 4，而在立方情形只有两个。一般描述 $V(\boldsymbol{r}_i)$的需要的参数的数目，因对称性低而重要。

点电荷模型 在这个过于简化的模型中，我们假设周围的静电势可以用位于晶体的每个原子的中心的点电荷来描绘。在 $\boldsymbol{r}$ 点处的静电势可以写成：

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_j \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_j}{|\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{r}|} \tag{5-34}$$

• p. 391 •

其中 q_j 是 j 离子周围的电荷，$\boldsymbol{R}_j$ 是它的位置，若 q_j 已知，这势可以严格计算出来，虽然这个模型有时给出系数 A_l^m 正确的符号，但在大多数情形下它是失败的。确实，它忽略了离子上电荷有一定的范围，磁性波函数和其近邻离子有重叠，及由于磁性离子的外层电子的屏蔽的复杂效应。此外在金属性化合物中，这个模型也没有考虑对 CEF 哈密顿有强的贡献的传导电子。

CEF 哈密顿的矩阵元的计算

在一个多重态的基$|J,M_J\rangle$中，矩阵元的形式为

$$\langle J,M_J|H_C|J,M_J'\rangle = \langle J,M_J|-e\sum_i V(\boldsymbol{r}_i)|J,M_J'\rangle \tag{5-35}$$

自由离子的$|J,M_J\rangle$状态是由单电子波函数的矩阵乘积 $\Phi_i=\Psi_i(\boldsymbol{r}_i)\chi_i(s_i)$ （Ψ_i=轨道态，χ_i=自旋态）得到。H_C 的相应的项 $V(\boldsymbol{r}_i)$作用其上。用球坐标表示的矩阵元就化为

$$\int \Psi_i^*(\boldsymbol{r}_i)r_i^l Y_l^m(\theta_i,\phi_i)\Psi_i(\boldsymbol{r}_i)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \tag{5-36}$$

形式的项之和，由于 Ψ 是一轨道项和一自旋项的乘积，这个积分也是径向部分

$$\langle r_{l'}\rangle = \int [R_{nl'}(r_i)]^2 r_i^l r_i^2 \mathrm{d}r_i \tag{5-37}$$

和轨道部分：

$$\int Y_{l'}^{m'}(\theta_i,\phi_i)Y_l^m(\theta_i,\phi_i)Y_{l'}^{m''}(\theta_i,\phi_i)\cdot \sin\theta_i \mathrm{d}\theta_i \mathrm{d}\phi_i \tag{5-38}$$

两部分的乘积。

对稀土离子径向部分的都已计算过并列成表。

一个被称为 Stevens 算符等效的方法(Stevens，1952)是一般用来计算轨道部分的矩阵元的十分方便的方法。它用一个作用在波函数的角向部分的由角动量算符组成的等价算符来代替，从而不需退回到单电子波函数。这是 Wigner-Eckart 定理(见附录 1)的一个应用。事实上，由于角动量 $\boldsymbol{J}$ 和电子的位置 $\boldsymbol{r}$ 都是矢量，H_C 的位置变量 x，y 和 z 都分别用 J_x，J_y 和 J_z 代替。作为一个例子：

$$\sum_i 3z_i^2 - r_i^2 \equiv \alpha_J\langle r^2\rangle[3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J\langle r^2\rangle O_2^0 \tag{5-39}$$

于是

$$\langle J,M_J|\sum_i(3z_i^2 - r_i^2)|J,M'_J\rangle \equiv \alpha_J\langle r^2\rangle\langle J,M_J|[3J_z^2 - J(J+1)]|J,M'_J\rangle \tag{5-40}$$

乘数因子 α_J 是和稀土(对 4 次和 6 次项分别用 β_J 和 γ_J)有关的。这些因子对每个多重态，表征 4f 电子的轨道特征。在 5.5 节中将强调 4f 轨道和$|J,M_J\rangle$间的联系。

最后，微扰的 CEF 哈密顿作用在多重态的$|J,M_J\rangle$态上可简单地写成：

$$H_C = \alpha_J\sum_{m=-2}^{2}A_2^m O_2^m + \beta_J\sum_{m=-4}^{4}A_4^m O_4^m + \gamma_J\sum_{m=-6}^{6}A_6^m O_6^m \tag{5-41}$$

在表 5-3 中列出了许多研究过的化合物当量子化轴 z 沿[001]方向时的 H_C 的对称性。需注意的是当对称性下降时，晶场的参数的数目增加。在立方对称时，不存在二级项这是磁性的一个重要的结果。

表 5-3　在立方、六角和四方对称性中的 CEF 哈密顿

点对称性	H_C
立方	$\beta_J A_4^0(O_4^0+5O_4^4)+\gamma_J A_6^0(O_6^0+21O_6^4)$
六角	$\alpha_J A_2^0 O_2^0+\beta_J A_4^0 O_4^0+\gamma_J A_6^0 O_6^0$
四方	$\alpha_J A_2^0 O_2^0+\beta_J A_4^0 O_4^0+\beta_J A_4^4 O_4^4+\gamma_J A_6^0 O_6^0+\gamma_J A_6^4 O_6^4$

• p. 392 •

Kramers，非 Kramers 离子。自由离子的多重态的简并度是奇的（非 Kramers 离子）还是偶的（Kramers 离子）取决于电子数是偶的还是奇的，也可以证明晶场导致的简并消除。在后一情形至少是双重态，而在前者，则可以是单重态。

使多重态简并消除的晶场对磁性有许多不同的性质。特别是它导致在 5.3.2 节中所描绘的不同类型的变化。在这里场（外加场加上分子场）作用在一未分裂的多重态上，在 $T=0\mathrm{K}$ 总是给出最大的磁矩。而现在，磁性变得也和晶场产生的分裂有关，特别是和基态的波函数有关。为了阐述一些晶场产生的典型的行为，我们考察一很简单的情形。在 $T=0\mathrm{K}$，一小的磁场对不同类型的晶场的基态的效应，及场在不同方向时的影响。让我们考虑一单轴体系（如六角的、四方的……）这里晶场的二级项是占优势的。于是晶场的微扰哈密顿简单的为

$$H_C = B_2^0 O_2^0 = B_2^0[3J_z^2 - J(J-1)] \tag{5-42}$$

到一级近似，作用在晶场的基态上的微扰 Zeeman 哈密顿为

$$H_{Zee} = -\mu_0 g_J \mu_B \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{J} \tag{5-43}$$

三种不同的情况是有价值研究的，它取决于晶场基态的性质：

(i) $B_2^0<0$ 及 J 是一整的或半整数，例如 $J=4$，晶场劈裂的结果示意在图 5-21 中，在 $T=0\mathrm{K}$，在双重态的基态的两个状态（$|4\rangle$ 和 $|-4\rangle$）的空间中我们只需察看 H_{Zee} 的对角项。

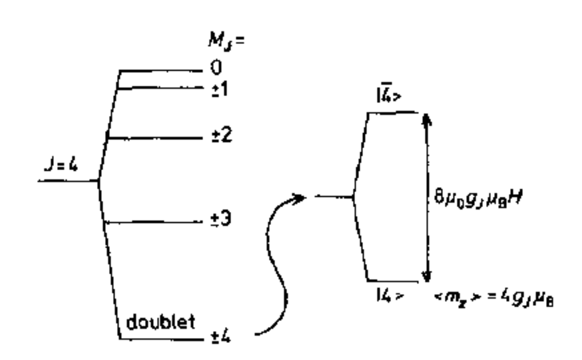


图 5-21　由 $B_2^0<0$ 的二阶晶场 Hamiltonian $B_2^0O_2^0$ 使 $J=4$ 的多重态的劈裂（左边部分）和沿着 Oz 轴量子化的磁场对与 $|\pm4\rangle$ 相关的基态双重态的 Zeeman 劈裂（右边部分）

当 $\boldsymbol{H}$ 沿量子化轴 Oz 时 H_{Zee} 的在上述基的矩阵表示化为

	$\|4\rangle$	$\|-4\rangle$
$\langle 4\|$	$-4\mu_0 g_J \mu_B H$	0
$\langle -4\|$	0	$4\mu_0 g_J \mu_B H$

它是对角的，并导致图 5-21 所示的分裂。于是沿 Oz 的磁矩达到它的最大值即 $4g_J\mu_B$。

当 H 沿 Ox（或 Oy），H_{Zee} 的矩阵表示为所有的矩阵元为零，这样到一级近似，双重态不分裂，沿 Ox（或 Oy）（亦即垂直 Oz）也没有内禀磁矩。

• p. 393 •

因此，在低温磁矩沿着 Oz，在 Oz 和它的垂直平面之间有很大的各向异性。在较高的温度，结论也没有很大的改变，我们看到一择优取向 Oz 轴随温度变化的磁化率的各向异

性。

(ii)B_2^0 及 J 是半整数，例如 $J=5/2$，晶场分裂的结果显示在图 5-22 中。

当 H 沿 Oz 时，在 $|\pm1/2\rangle$ 基上 H_{Zee} 的矩阵表示为

$$
\begin{array}{ccc}
 & |1/2\rangle & |-1/2\rangle \\
\langle 1/2| & -\dfrac{\mu_0 g_J \mu_B H}{2} & 0 \\
\langle -1/2| & 0 & \dfrac{\mu_0 g_J \mu_B H}{2}
\end{array}
$$

它是对角的，并导致在图 5-22(a)中所示的分裂，磁矩沿 Oz 为 $g_J\mu_B/2$。

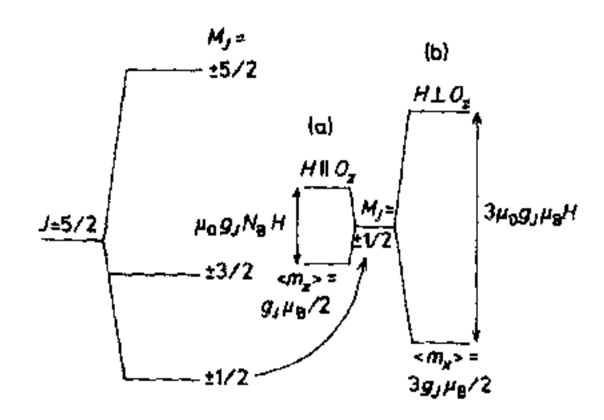


图 5-22 由 $B_2^0>0$ 的二阶晶场 Hamiltonian $B_2^0O_2^0$ 使 $J=5/2$ 的多重态的劈裂(左边部分)，右边部分显示由平行(a)和垂直(b)于量子化轴 Oz 的磁场使与 $|\pm1/2\rangle$ 相关的基态的 Zeeman 劈裂

当 H 垂直于 Oz，例如沿 Ox 轴时，使 H_{Zee} 对角化的状态为

$$|a\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1/2\rangle+|-1/2\rangle) \quad 和 \quad |b\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1/2\rangle-|-1/2\rangle)$$

矩阵为

$$
\begin{array}{ccc}
 & |a\rangle & |b\rangle \\
\langle a| & -\dfrac{3}{2}\mu_0 g_J \mu_B H & 0 \\
\langle b| & 0 & \dfrac{3}{2}\mu_0 g_J \mu_B H
\end{array}
$$

Zeeman 分裂如图 5-22(b)中所示。因而沿 Ox 的磁矩为 $3g_J\mu_B/2$。

和图 5-22(a)中的分裂相比较，我们可以得出各向异性倾向于垂直 Oz 的平面(比沿 Oz 较低的能的量大磁矩)。

(iii)$B_2^0>0$ 及 J 为整数，例如 $J=4$，此时容易得出晶场的劈裂导致基态为单重态。在一级微扰下在任何方向都没有磁矩。实际上加一外场后，感生一小的磁矩从而一小的磁化率。因为高阶的微扰包含晶场分裂的基态和激发态间的矩阵元。此时各向异性择优于和 Oz 垂直的平面。

有关晶场的评论文章和书：Hutchings(1964)，Stevens(1952)，Heine(1964)。

本节的参考书：Barbara 等(1988)，Chikazumi(1978)，Cullity(1972)，Herpin(1968)，Neel(1978)。

附录 1　总结和量子理论

• p. 394 •

让我们考虑一个在一些对称操作下是不变的物理体系，这些操作形成一变换群如平移、旋转、反演中心、时间反演、粒子置换等。由于所研究的物理系统在对称操作下是不变的，薛定谔方程对这些同样的操作也是不变的。这表示当作对称变换时，对应于一给定能级的波函数变到另一些的线性组合，它们给出了群的一不可约表示。换句话说，如果我们用量子系统的状态定义一所张的空间，与一给定的能级 E_n 相联系的子态形成一不变子空间，而其简并度等于不可约表示的阶数，结果，如果已知哈密顿的对称群，我们可求出不可约表示的数目及其简并度，从而给出所有可能的简并度及本征态 E_n 的对称性。

此外让我们考虑一未扰的哈密顿 H_0，它对于群 G_0 是不变的。当我们加一在 G 下是不变的微扰 V，由于 G 的对称性低于 G_0，一给定的能级 $E_{n,0}$[1] 可以分裂成一些新的能级，它们间的间距由微扰论给出。群论可以告诉我们它可能怎样分裂，与 $E_{n,0}$ 相联系的本征态给出群 G 的一不可约表示 Γ_0^n，但 Γ_0^n 已不再是 G_0 的一个不可约表示：它是可约的，并可用 G 的不可约表示分解。这种分解用特征表可以很容易进行，它告诉我们当有微扰 V 作用后，来自 $E_{n,0}^*$ 的能级的数目和简并度。

5.4　巡 游 磁 性

与局域模型相反的是将每个磁性携带者（电子或孔穴）考虑成在整个固体中巡游的巡游（或能带）模型。它在其它电子和离子的势场中移动而对应原子的能级形成如本卷第一章中所示的能带。由电子-电子互作用（见 5.5 节）稳定的磁有序态由自旋向上和向下的电子（空穴）的数目不同来表征。而局域模型主要应用于绝缘体和稀土金属而能带模型和含 d 元素的金属有关，在这些金属中未填满的 d 壳层是比较广延的。然而正如我们以后将显示的，与局域的情形相反，巡游模型是一个更唯象的简化的描绘，一般而言不能给出观察性质的定量的估计。的确，在局域图象中，利用平均场近似，参量的数目是有限的，导致允许对观察的磁学性质作定量的分析。而相反，巡游磁性包含了多体系统，它只能在很粗的近似下才能处理。

本节的目的是简短地阐述最简单巡游磁性模型即 Stoner 模型（Stoner，1938）。它主要被用来解释在巡游系统中铁磁性的存在。

• p. 395 •

5.4.1　Stoner 模型

5.4.1.1　*发生铁磁性的 Stoner 判据*

导致磁性的相互作用哈密顿可以写成：

$$H = Un_+ n_- \tag{5-44}$$

1）原文误印成 $E_{0,n}$。——译者注

其中 n_+ 和 n_- 分别代表所考虑的能带(图 5-23)中每个原子的自旋向上和自旋向下的电子数。U 为相互作用,它使↑的自旋的电子数增加。它源于电子间的库仑互作用,对这一作用在 5.5 节中将作更详细的描述。在这个模型中,没有轨道贡献磁矩,它只源于自旋。此外磁矩的存在和发生磁有序相联系而在局域图像中,在高于有序温度磁矩亦存在。

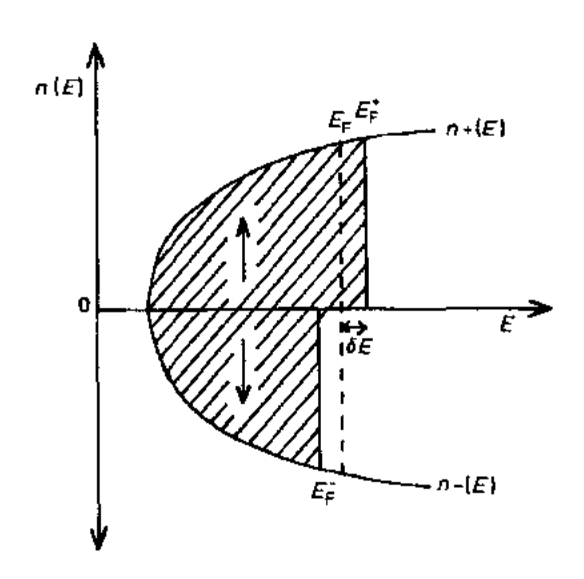


图 5-23 Stoner 模型:示意显示向上和向下自旋的能带。E_F^+ 和 E_F 是和动能相关的费米能级。它们间的差对应于当能带劈裂时发生的库仑作用能的增益

铁磁态稳定的条件

让我们定义 $n(E)$ 为每个自旋的态密度而 $(n_+-n_-)\mu_B$ 是每个原子的磁化。于是磁与非磁状态间磁相互作用的变化为

$$\Delta E_M = Un_+ n_- - U\frac{1}{4}n^2 = -U\frac{1}{4}n^2m^2 \tag{5-45}$$

其中 $n=n_-+n_-$ 为带中每个原子的总的电子数而 $m=(n_+-n_-)/n$。与这个能量增益 ΔE_M 相反的是由于占据带中能量更高的状态(动能)的变化 ΔE_k(见图 5-23)。若 U 足够大,在向上自旋和向下自旋带有一移动而费米能移动了 $\pm\delta E$。

在小的改变量 δE 的一级近似中,ΔE_k 可以写成:

$$\Delta E_k = (n_+ - n_-)\delta E/2 = nm\delta E/2 \tag{5-46}$$

因而能量的总的变化为

$$\Delta E_T = \Delta E_k + \Delta E_M = -Un^2m^2/4 + nm\delta E/2 \tag{5-47}$$

因为

$$n(E_F)\delta E = (n_+ - n_-)/2 \tag{5-48}$$

因而

$$\Delta E_T = n^2m^2(1 - Un(E_F))/4n(E_F) \tag{5-49}$$

假如 $[1-Un(E_F)]>0$,$m=0$ 是能量最低的状态,材料没有自发磁化:这是顺磁性。

若 $[1-Un(E_F)]<0$,当能带发生分裂导致铁磁性时能量有增益。这是经典的 Stoner 判据。于是倾向于磁有序的条件是有一大的 U 值,同时亦有一大的,在费米能级的态密度 $n(E_F)$ 值。

顺磁磁化率

在同一级近似下，让我们来计算在 0K 时铁磁性不稳定时，在外场 H 下的磁化率。在总的能量变化式(5-47)中必须引入量$-\mu_0 nm\mu_B H$(Zeeman 能)。平衡态的值应有 $d(\Delta E_T)/dm=0$，它导致单位体积的磁化率为

$$\chi = Nnm\mu_B/H = R\chi_0 \tag{5-50}$$

其中(i)$\chi_0=2N\mu_0\mu_B^2 n(E_F)$是没有相互作用的磁化率；(ii)$N$ 是单位体积中磁性原子的数目；(iii)$R=[1-Un(E_F)]^{-1}$为 Stoner 增强因子。我们今后会看到这个磁化率一般地几乎是与温度无关的。到 0K 是顺磁性的化合物是泡利顺磁体。当磁性原子是 s 或 p 型系统时，这个磁化率是很弱的，在 d 化合物中其中 d 波函数更局域化，亦即 $n(E_F)$和 U 大的时候这磁化率最大。

5.4.1.2　有限温度的 Stoner 模型

上节介绍了描述在巡游体系中的铁磁状态的最简单的模型，让我们现在更定量的考虑温度效应并设磁化最弱的，亦即在费米能级的上自旋和下自旋带间的移动是小的。考虑单粒子激发，热效应通过费米-Dirac 统计考虑进来，对于处于热平衡的理想电子气，它给出了占据一能量为 E 的状态的几率：

$$f(E) = 1/\{\exp[(E-\eta)/kT]-1\} \tag{5-51}$$

η 为化学势；每个原子的总电子数总等于 n。在图 5-24 中画了 $kT=0$ 和 $kT=\eta/20$ 时的 $f(E)$及其导数$f'(E)$。

两种自旋态的电子数为

$$n^{\pm} = \int_0^{\infty} f(E,\eta^{\pm})\ n(E)\mathrm{d}E \tag{5-52}$$

其中

$$\eta^{\pm} = \mu \pm k\theta' m \pm \mu_0\mu_B H \tag{5-53}$$

$m=m(H,T)=M(H,T)/nN\mu_B$ 是相对磁化。$M(H,T)$(或 M)是单位体积的 N 原子的磁化强度，μ 是在没有互作用及磁场时的化学势，$n(E)$是每个原子每种自旋的态密度，$k\theta'=nU/2$是互作用参数(在$T=0$，$\eta^+=E_F^+$ 及$\eta^-=E_F^-$)，在不是非常强的场H中，假设$m(H,T)\ll 1$是合理的。式(5-52)部分积分，如图5-24中所示，微商$f'(E)$只有在η附近才不为零。

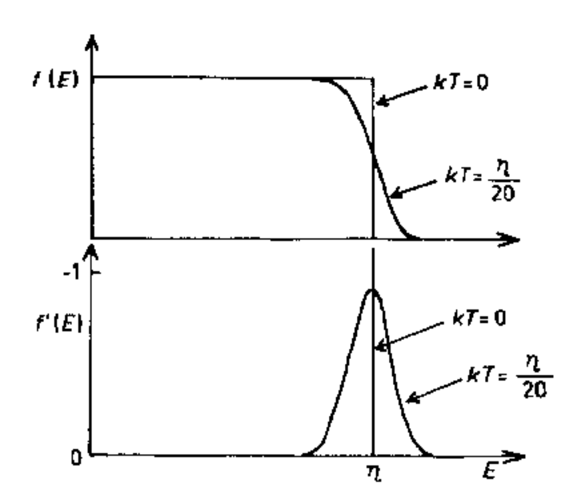


图 5-24　在 0K 和在有限温度的费米-Dirac 统计函数(上部分)和它的导数(下面部分)

因此将 $n(E)$ 在 E_F 附近对 $T/T_F \ll 1(kT_F=E_F)$ 的温区展开是合适的，于是得到：

$$\chi_0 H = M[1 - Un(E_F) + aT^2] + bM^3 \tag{5-54}$$

其中 $a=\dfrac{\pi^2K^2}{6}(v_1^2-v_2)$ 及 $b=\dfrac{\mu_0^2\mu_B^2}{2\chi_0^2}\left(v_1^2-\dfrac{v_2}{3}\right)$

$v_1=\dfrac{n'(E_F)}{n(E_F)}$ 及 $v_2=\dfrac{n''(E_F)}{n(E_F)}$

M 和 M^3 的系数数值的依赖关系，这方程可以给出自发磁化，即在零外场中不为零的 M 值。当这系统为顺磁性时，即当在零外场中 M 为零时，这方程可改写为

$$M = \frac{\chi_0 RH}{1+RaT^2} - \frac{R^4\chi_0^3 bH^3}{(1+RaT^2)^4} \tag{5-55}$$

从式(5-54)和式(5-55)，令乘积 $Un(E_F)$ 自一很小值开始增大时，可以考察不同类型的可能的行为。

泡利顺磁性

若 $R>1$，在 $T=0$ 时 Stoner 判据不满足，系统是顺磁性的。由式(5-55)可以推出低场下的磁化率：

$$\chi = \chi_0 R/[1 + \pi^2K^2R(v_1^2 - v_2)T^2/6] \tag{5-56}$$

当温度增加时，χ 减小还是增加分别取决于 $v_1^2-v_2$ 是正的还是负的。在后一情形 χ 通过一极大值，因为当温度足够高时 χ 总是减小的。

集合电子变磁性

这种类型的情况被预言（Wohlfarth 等，1962）将在那些接近发生铁磁性的物质中出现：(i)R 是大的且是正的，即 $Un(E_F)<1$ 及 ≈ 1；(ii)"b"从而"a"是负的。结果，增强的磁化率的温度变化通过一极大(图 5-25)在 $T=0$，磁化的磁场依赖关系出现一正的曲率参与一向大的磁化状态的变化。可以表明有一发生称为变磁性转变的转变到高磁化状态的临界场 H_C（见图 5-27）。与这一情况相关的"b"的负值表明它临界地与 E_F 附近 $n(E)$ 的形状有关。特别是当态密度在 E_F 附近有足够正的曲率满足这条件时，当 E_F 处于 $n(E)$ 的一极小值时发生最适合的情况。

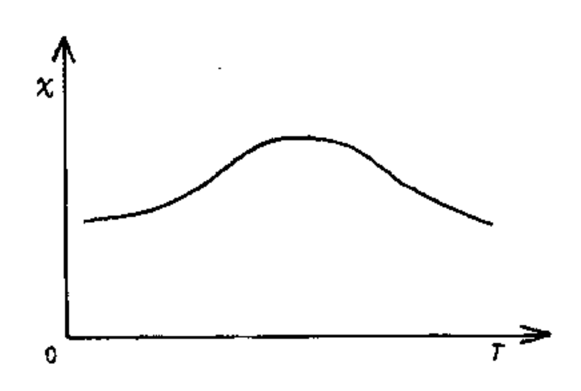


图 5-25　与集体电子变磁性相关的磁化率的温度变化

很弱的巡游铁磁性

当 $Un(E_F)$勉强地大于 1，Stoner 判据满足但磁化是弱的。我们有所谓的很弱的巡游铁磁性。从式(5-54) 有可能推出下列结论：

• p. 398 •

(i)在 $T=0$ 时，$M^2(0,0)=[Un(E_F)-1]/b$。因而一个正的"b"是必要的但不是稳定的很弱的巡游铁磁性的充分条件。

(ii)在 $T=0$ 时定义一零场的微分磁化率为 $\chi(0,0)=\mathrm{d}M/\mathrm{d}H$。对 $H=0$ 和 $T=0$[实际上为得到 χ 计算 $\chi^{-1}=\mathrm{d}H/\mathrm{d}M$ 对 $M=M(0,0)$和 $T=0$]。由式(5-54)得到 $\chi(0,0)=-R\chi_0/2$。

(iii)从式(5-54)我们又可推得 $\chi(0,T)$发散($\mathrm{d}M/\mathrm{d}H=0$)的居里温度：

$$T_c=\{[Un(E_F)-1]/a\}^{1/2}$$

(iv)从以上公式，式(5-54)可以改写成：

$$\left[\frac{M(H,T)}{M(0,0)}\right]^3-\frac{M(H,T)}{M(0,0)}\left[1-\frac{T^2}{T_c^2}\right]=\frac{2\chi(0,0)H}{M(0,0)} \tag{5-57}$$

这导致

$$M(H,T)^2=M(0,0)^2\left[1-\frac{T^2}{T_c^2}+\frac{2\chi(0,0)H}{M(H,T)}\right] \tag{5-58}$$

因此理论预言 M^2 对 H/M 等温曲线是一组平行线，特别是在 T_c 的等温线通过原点。画这一形式的图称为 Arrott 图。而常用来从磁化强度测量确定磁有序温度。在图5-26中对 $ZrZn_2$ 化合物画了这种等温曲线(Blythe，1968)。这是很弱的铁磁体的最好的一个例子。即使在低温，这种形式的变化导致磁化对外场很强的依赖关系。

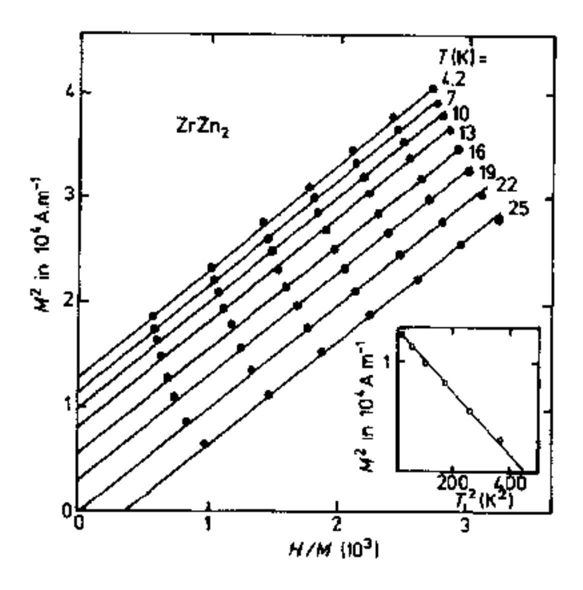


图 5-26 $ZrZn_2$ 中的 Arrott 图。插图显示向上自发磁化的平方为 T^2 的函数

(v)由式(5-58)，我们得到零场磁化率 $\chi_0(0,T)$的温度依赖：

$$\chi=\chi(0,0)[1-(T/T_c)^2]^{-1} \qquad T<T_c \text{ 时}$$

$$\chi=2\chi(0,0)[(T/T_c)^2-1]^{-1} \qquad T_F\gg T>T_c \text{ 时}$$

(vi)最后从式(5-58)我们可导出自发磁化的温度变化：

$$M^2(0,T) = M^2(0,0)[1 - (T/T_c)^2]$$

因而考虑到个别的激发，$M^2(0,T)$对 T^2 必定是一直线。这样的变化在 $ZrZn_2$ 的图(5-26)的插图中报道。

铁磁性

当 $Un(E_F)$远高于 1 时，在 $T=0$，会建立一具有十分合理的自发磁化值的铁磁性。在费米能级附近展开不再正确，且推得的公式也不能应用于后者。然而在 Stoner 模型中，我们仍可用式(5-55)通过考虑态密度 $n(E)$的真实形状，采用数值方法确定 $n^{\pm}$。

• p. 399 •

在一级近似下仍由前节中的表达式所给出的一级零场磁化率 dM/dH 在 $T=T_c$ 时变为无穷。两个情况必须考虑：

—— 若两个自旋相反的子带都没有完全填充，化合物是一弱铁磁体；这是例如金属铁的情形(图 5-37)；

—— 若上自旋的子带完全填满了，化合物是强铁磁体：这是例如 Ni 和 Co 金属的情形(图 5-37)；

这两项(弱的和强铁磁体)只是定义，特别是它们并不表现出任何磁矩的大小。确实，Fe 的磁化为 $2.4\mu_B$/Fe 而 Co 和 Ni 则分别为 1.9 和 0.6。此外弱铁磁性和前节所描绘的很弱的巡游铁磁性是十分不同的。

反铁磁性

Stoner 模型可推广来描述反铁磁性能带。在由两个完全相同的子晶格构成的最简单的化合物情形，这两子格子由一平移矢量从一个可得到另一个。我们考虑每个子格子的磁化相等而相反。从 5.5 节可看到当能带半填充时倾向于出现反铁磁性。而当能带几乎空的或差不多全满则出现铁磁性。

有关 Stoner 模型的一些评论

没有考虑到轨道对磁性的贡献。实际上如在 5.5 节中所讨论过的，在立方的过渡金属中，虽然它是弱的，但它的贡献影响到磁化和磁晶各向异性的数值。

Stoner 模型是基于平均场近似的，像在局域模型中那样，当温度增加，磁化下降对应于个别激发(与其它自旋无关的一个自旋的反向对应于电子从一个子带跳到另一个子带)，实际上除了在非常弱的巡游铁磁性之外，Stoner 模型在计及热效应时是失败的。Stoner 模型的这一局限将在 5.5.7 节中讨论。

5.4.2 能带磁性的自由能处理

这是另外一条推出 Stoner 模型并了解上面描述过的能带磁性不同方面的路径。设磁化不太大并用分子场近似，固体自由能的磁贡献 F_M 可以表示成所谓磁化 M 的 Landau 展开式的形式：

$$F_M = AM^2/2 + BM^4/4 + CM^6/6 + \ldots - \mu_0 MH \tag{5-59}$$

在这一展式中 $A, B, C\cdots$可以和在前面 Stoner 模型中用过的系数相联系。然而当 M 充分小时，这一展式总是成立的。特别是在 T_c 附近它总是成立的。将 F_M 对于 M 求极小得到对一给定的磁场 H 平衡态的 M 的数值：

$$M^2 = - A/B + \mu_0 H/BM \tag{5-60}$$

将这个公式和式(5-57)对照，就导致在 Stoner 模型中：

$$A=\mu_0[(T/T_c)^2-1]/2M(0,0)\chi_0$$

及

$$B=\mu_0/2M^2(0,0)\chi_0$$

· p. 400 ·

上面所描绘的不同的行为在图 5-27 中说明，其中 F_M 对 M 的关系是示意的：

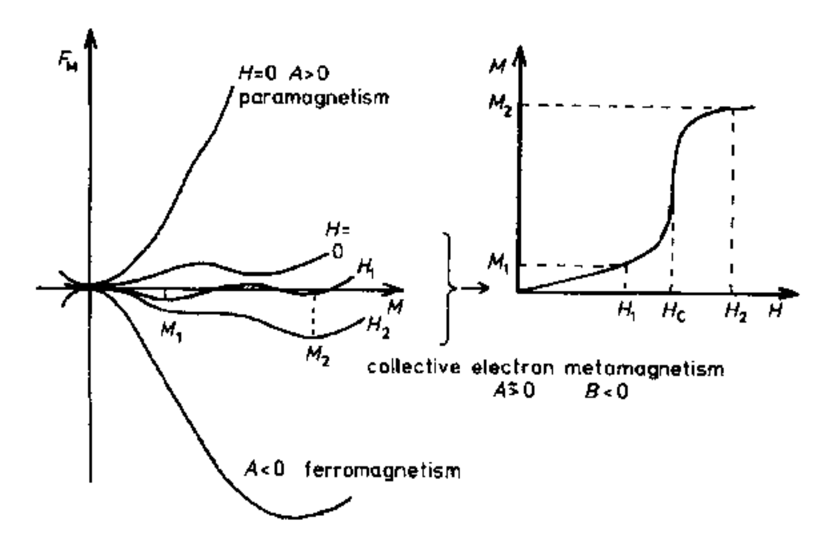


图 5-27 在泡利顺磁性，铁磁性和集合电子变磁性情形中，F_M 的磁化强度的关系示意。在后一情形也显示了($T=0$K 时)的磁化强度与磁场的关系

——泡利顺磁：A 是正的并大得使磁化率是弱的。

——集合电子磁性(Wohlfarth 等，1962；Shimizu，1982)：A 仍是正但接近于零(勉强满足 Stoner 判据)，B 为负，导致 $M\neq0$ 的一极小比 $M=0$ 处有较大的能量。当加一磁场时，除了 $M=0$ 外所有的曲线都降低，而在场大于一临界场后第二个极小变得能量较低，于是就导致转变；

——铁磁性：A 是负的，Stoner 判据满足，零场下化合物有自发磁化。

有关巡游磁性的著作和评述文章：Gautier(1982)(pp. 4—18)；Barbara 等(1988)，第 10 章；Shimizu(1981)。

5.5 3d 金属磁性

鉴于前节中已描述过的巡游磁性最简单的探讨，现在致力于 3d 磁性的更实际的描写，尤其是它的起源。对 3d 带及其磁性起源的相对详细的描述将使对 3d 磁性的主要特性有较好的了解。本节主要部分基于 Friedel(1969)(340—441 页)和 Gautier(1982)(18 244 页)的论文。

5.5.1 局域化与能带磁性

正如在 Cr，Mn，Fe，Co 和 Ni 中观察到的 3d 磁性是介于局域的(见 5.3)和完全巡游的(见 5.4)的描绘之间，的确观察到 Curie-Weiss 磁化率支持磁载荷者(d 电子或空穴)是

局域的。然而(i)与稀土的情形相反,不可能从饱和磁化的实验值赋与每个原子以整数的贡献磁性的 3d 电子(表 5-4),(ii)从 Curie 常数推得的磁矩大于饱和磁化。

表 5-4 每个原子的 3d 电子对磁化的贡献[a]

	q_s	q_c	q_c/q_s
Fe	2.2	2.3	1.05
Co	1.7	2.3	1.35
Ni	0.6	0.9	1.50
Sc_3In	0.06	0.22	3.86

a 在 d 元素中,通常假定轨道对磁性的贡献可以被忽略。因而在局域的图像中,饱和磁化为 $m_s=2S\mu_B=q_s\mu_B$;假设在 3d 壳层中有整数的电子,q_s 亦预期有整数值但这并未被观察到。此外有效顺磁磁矩预期达到 $m_{eff}=\sqrt{2S(2S+2)}=\sqrt{q_c(q_c+2)}$;于是 q_c 应和 q_s 的值相同,实验上它们是不同的,当 q_s 小而且 q_c/q_s 比值大时,系统距局域的图像甚远。

· p.401 ·

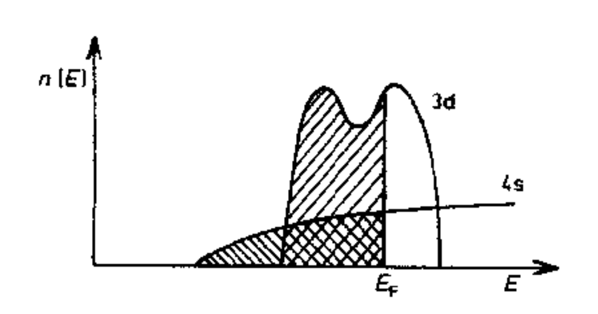


图 5-28 3d 和 4s 的态密度的示意图

这样必须认为这些过渡属元素的磁性主要来自没有填满的能量形成一窄能带的 d 电子。如在图 5-28 中所示意的,并将在下面进一步讨论的那样,巡游电子填充 3d 和 4s 带像一连通的容器,于是对磁性有贡献的 d 电子数可以变换为非整数,s 电子对磁性的贡献很弱。

5.5.2 d 带

这里所描绘的能带计算是用 Hartree 近似进行的;研究一个电子在金属的静电势中的波函数和能量,后者是中心在诸格点位置的原子势之和。对每一格位,有五个写成 $|im\rangle$ 的 d 原子轨道,其中 m 是轨道矩的投影,它可以取 2,1,0,−1 和 −2 五个不同的值。波函数可以取这些原子轨道的线性组合。这个所谓的原子轨道线性组合(LCAO)方法是正确的,因 s 和 d 带是性质不同的。而且负有金属的内聚力的互作用与每个格位上静电势相比是弱的(紧束缚近似)。于是 Hamiltonian 的矩阵元为

$$\langle\Psi|\left(T+\sum_i V_i\right)|\Psi\rangle \tag{5-61}$$

其中 T 是动能而 $|\Psi\rangle=\sum_{i,m}a_{im}|im\rangle$。此外 $(T+V_i)|im\rangle=E_0|im\rangle$,$\langle im|jm'\rangle\approx\delta_{ij}\delta_{mm'}$ 及 $\sum_{i,m}|a_{im}|^2=1$。

在 $\langle im|V_k|jm'\rangle$ 中只保留在第一(或第二)近邻间的两心积分。这样势能 $\langle\Psi|\sum_i V_i|\Psi\rangle$ 是原子的项之和:$\langle im|V_i|im\rangle$ 及附加项可写成:

$$\alpha_{im}=\langle im|\sum_{j\neq i}V_j|im\rangle$$

$$\beta_{im}^{jm'}=\langle im|V_i|jm'\rangle$$

原子状态 $|im\rangle$ 不会被 α 项修正,这些项的作用只是使原子能级的能量移动。而转移项 β 使原子的状态混合成扩展到整个固体的分子态。从原子态到金属态,能量的改变可以写成:

• p. 402 •

$$E=\sum_{i,m}|a_{im}|^2\alpha_{im}+\sum_{\substack{i,m\\ j\neq i,m'}}|a_{im}^{*}a_{jm'}^{*}\beta_{im}^{jm'} \tag{5-62}$$

对应于电子的吸引势积分 α 和 β 主要是负的。积分 β 对 E 的贡献随系数 a_{im}的值而变，从一大部分(或全部)β 项为负的极小值到大部分(或全部)β 项为正的极大值。这两个能态 E_b 和 E_a 分别对应于形成成键和反键态(图 5-29)。

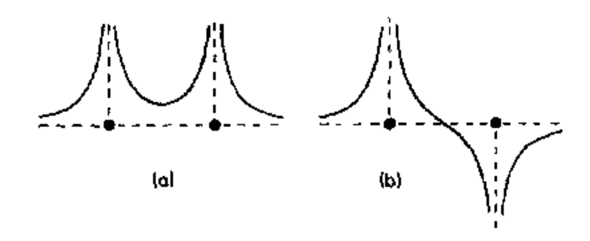


图 5-29 d 带中的成键(a)和反键(b)态的波函数示意图

在成键态，与原子的密度相比，电子密度沿键增加；在反键态密度则减小。$5N$ 个原子的 d 态$|im\rangle$给出 $5N$ 个成键能级，它们在两个极限间准连续的分布。积分 β 给出带宽 w 而积分 α 给出原子能级的移动 s(图 5-30)。

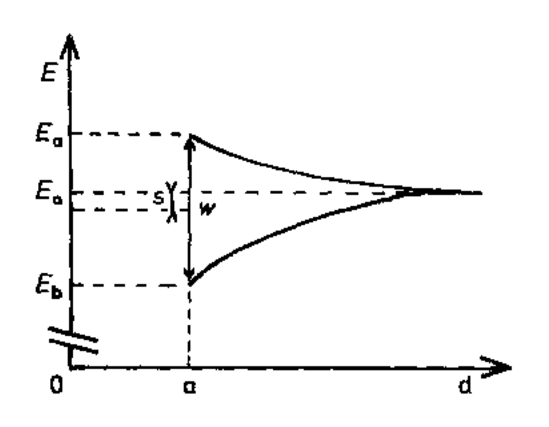


图 5-30 d 带的能量移动(s)和带宽(w)作为原子间距 d 的函数，a 是在所考虑的金属中的原子间距。大的 d 值对应于自由原子

图 5-31 纯 Ni 的 3d 带的计算态密度

用这样的方法得到的 d 带的形状显然与积分 α 和 β 的取值有关。它们很难精确计算。主要困难在于确定原子势 V_i，原则上晶格势 $\sum_i V_i$ 应自洽的计算，实验上，V_i 通常取正离子的势。计算的典型的值是带宽 w 为 5—10eV 而移动 s 为 1—2eV。这些值与实验结果一致，作为一例子，Ni 的态密度显示在图 5-31 中。

d 带可能的劈裂

在上述的描述中，每个态是五重简并的，对应于 5d 的角轨道。这里我们描述可以消除这种简并的三种贡献。我们将在 5.6.6 节中看到这些贡献对磁晶各向异性是极其重要的。

• p. 403 •

积分 α：CEF 劈裂 CEF 呈现在积分 α 中，例如对立方对称的环境中，这些积分对于

所谓的 $e_g(x^2-y^2,3z^2-r^2)$ 和 $t_{2g}(xy,yz,zx)$ 轨道是不同的。于是每个态是分裂了。然而由于与 β,亦即带宽相比,积分 α 很小。因而没有能带的 CEF 分裂。只有带顶和带底有确定的(e_g 或 t_{2g})特性(图 5-32)。

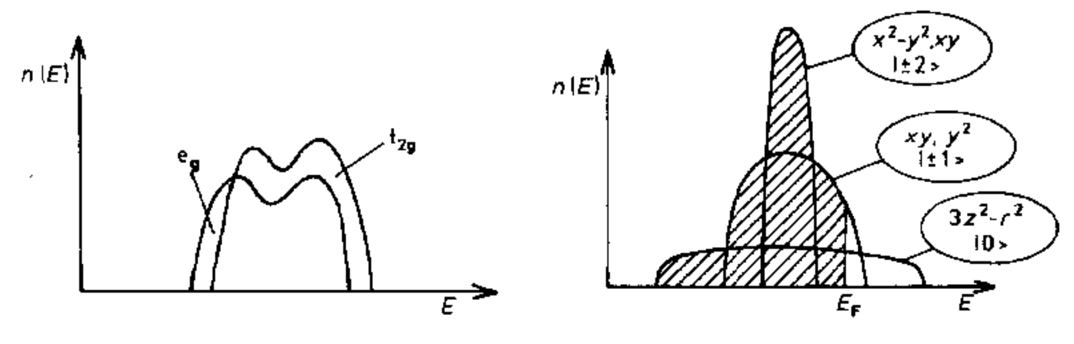


图 5-32　3d 带的 CEF 示意图

图 5-33　在六角的 $La_2Co_{1.7}$ 化合物中 3d 态密度的示意图。其中 Co-Co 间距沿 c 轴要比垂直于该轴的面内小得多

积分 β:这一贡献与电子的巡游性相关,它导致与每个 d 轨道不同的集体状态在能量上的一个分布。一个例子可以说明这个效应。让我们假设一六角的化合物,其中沿 c 轴 3d 原子间的距离要比在与 c 轴垂直的平面内的距离小得多(准一维体系)。于是状态 $|2,0\rangle$ 的能量的色散,亦即沿 c 轴拉长的 $3z^2-r^2$ 轨道要比其它 3d 态大,因此如在图 5-33 中所示意的在能带末的状态将具有 $|2,0\rangle$ 的特征。

自旋轨道耦合　在上面采用的紧束缚近似中,我们考虑来自每个电子的自旋和它自己的轨道矩间的相互作用的自旋轨道耦合。属于同一轨道的自旋态 σ 和 σ' 间的矩阵元为 $\lambda\langle im,\sigma|l\cdot s|im,\sigma'\rangle$,其中 λ 为自旋轨道耦合常数。在立方对称中,$\langle im,\sigma|l_z|im,\sigma\rangle=0$ 而自旋轨道矩阵的迹为零。这意味着能级的平均值不受自旋轨道作用的影响。这样,后者仅对 d 带带宽有贡献。如果 λ 比 w 大得多,d 带将分裂成差不多具有纯 $j=l+s=5/2$ 和 $j=l-s=3/2$ 特征的两个子带($D_2\times D_{1/2}=D_{5/2}+D_{3/2}$)。当 $\lambda\approx10^{-2}$eV 和 $w\approx5$eV,情况则相反,自旋轨道耦合除了在靠近带顶和带底之外对 d 带并不改变很多。

5.5.3　磁性起源:库仑互作用

• p. 404 •

在 Hartree 近似中,总的波函数 $\Psi(1,2,\cdots,i,\cdots N)$ 可以写成单个电子波函数的乘积:$\Psi\approx\prod_{i=1}^{N}\Psi_i(i)$,每个波函数对应于或者是一个分子轨道,或者是一个原子轨道。这波函数不遵从泡利原理,该原理意味着当置换二个电子时,总的波函数(空间的和自旋的)是完全反对称的:$\Psi(1,\cdots i,j,\cdots N)=-\Psi(1,\cdots i,j,\cdots N)$。相反的,在 Hartree-Fock 模型中构筑的波函数遵从泡利原理,其波函数是由矩阵:

$$\Psi=\begin{bmatrix}\varphi_1(1)\chi_1(1)\varphi_1(2)\chi_1(2)\ \cdots\ \varphi_1(N)\chi_1(N)\\ \varphi_2(1)\chi_2(1)\ \cdots\cdots\cdots\cdots\ \varphi_2(N)\chi_2(N)\\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots\\ \varphi_N(1)\chi_N(1)\ \cdots\cdots\cdots\cdots\ \varphi_N(N)\chi_N(N)\end{bmatrix}$$

的行列式得到。这里$\varphi_i(j)\chi_i(j)=\Psi_i(j)$是单电子波函数,$\varphi_i(j)$=空间波函数,而$\chi_i(j)$=自旋波函数$\chi_+$和$\chi_-$,它们的$s_z$的本征值分别为1/2和$-1/2$的本征函数。

例如在两个电子1和2的情形,一空间反对称的波函数与一自旋对称函数($S=1$的自旋态)相联系,写成:

$$\varphi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{im}(1)\varphi_{jm'}(2)-\varphi_{im}(2)\varphi_{jm'}(1)] \tag{5-63}$$

类似的,一反对称的自旋波函数($S=0$的自旋态)与一空间对称函数:

$$\varphi_S=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{im}(1)\varphi_{jm'}(2)+\varphi_{im}(2)\varphi_{jm'}(1)] \tag{5-64}$$

相联。我们将看到电子间的静电作用能将使这两个状态的能量分裂。于是能隙对应于反平行和平行自旋态间的能量差。

引入微扰Hamiltonian,对于对称的自旋波函数↑↑,静电互作用能是(为简单起见我们略去了量$e^2/4\pi\varepsilon_0$):

$$\begin{aligned}E_{Aij}^{mm'}=\langle\varphi_A\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_A\rangle=\frac{1}{2}\Big[&\langle\varphi_{im}(1)\varphi_{jm'}(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_{im}(1)\varphi_{jm'}(2)\rangle\\&+\langle\varphi_{im}(2)\varphi_{jm'}(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_{im}(2)\varphi_{jm'}(1)\rangle\\&-\langle\varphi_{im}(1)\varphi_{jm'}(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_{im}(2)\varphi_{jm'}(1)\rangle\\-\langle\varphi_{im}(2)\varphi_{jm'}(1)&\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_{im}(1)\varphi_{jm'}(2)\rangle\Big]=U_{ij}^{mm'}-J_{ij}^{mm'}\end{aligned} \tag{5-65}$$

类似的对反对称自旋波函数↑↓:

$$E_{Sij}^{mm'}=\langle\varphi_S|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_S\rangle=U_{ij}^{mm'}+J_{ij}^{mm'} \tag{5-66}$$

$J_{ij}(>0)$称为交换项,而$U_{ij}(>0)$称为库仑项。注意:对φ_S可以有两个电子在同样的轨道($i=j,m=m'$),而对φ_A这是不可能出现的(确实若$i=j$,则必须有$m\neq m'$)。由于波函数强的局域特性,显然原子间的项U_{ij}或$J_{ij}(i\neq j)$要比原子内的项U_{ii}和J_{ii}小得多。若只考虑原子内的项,记住d电子可以属于五个不同的轨道,必须考虑不同的情形:

(i)由于泡利原理,不可能有两个电子具有平行的自旋处于同一轨道。

(ii)对于两个处于同一轨道自旋反平行的电子,有

$$\langle\varphi_S|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_S\rangle=2J_{ii}^{mm}=2U_{ii}^{mm}=2U \tag{5-67}$$

这一U项使能量增加,因而不是有利的状态。

(iii)对两个处于不同轨道的电子,有

$$\langle\varphi_A|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_A\rangle-\langle\varphi_S|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_S\rangle=U_{ii}^{mm'}-J_{ii}^{mm'}-U_{ii}^{mm'}-J_{ii}^{mm'}=-2J_{ii}^{mm'} \tag{5-68}$$

· p. 405 ·

J是正的,φ_A能量较低,电子有平行的自旋的状态是有利的。这个结论可以用下列方法很容易了解。当$|r_1-r_2|\to0$时,φ_A(因而$|\Psi|^2$)消失。这意味着电子由于交换作用而趋于互相回避,在同一时刻不能在同一地点(泡利原理)。于是就有所谓的交换空穴(exchange

hole)。于是两个电子互相回避静电作用不利的($1/r_2 \to \infty$)的状态。这样能量就要比$|\varphi_S|^2$在$|r_1-r_2|=0$处有一小的极大,从而导致电子间的静电能增加的其它情形要低。

因而原子内的项U和J有利于两个电子具有平行的自旋不同的轨道。这不是别的即是已在5.2.2.2节中看到的Hund法则的第一部分。这样定义每个原子的每一对电子的平均交换能U,它代表有利于产生磁矩的互作用。计算得出$U \approx 5\text{eV}$,这一带宽量级的值是大大的高估了。实际上,电子不是独立地运动。这一关联有利于电子倾向彼此间互相远离,从而减少了两个电子在同时处于同一地点附近的几率,结果U减少很多而导致一个0.5到1eV量级的合理的数值。

然而U代表有利于产生磁矩的互作用,而决定带宽的转移积分β起了相反的作用。因为产生一磁矩意味着占据能带内动能较高的状态。在U和β之间有一竞争,在Stoner模型的最初期工作中说明了这点。如在5.4节中所示,只有当U和$n(E_F)$足够大时平衡才有利于产生磁矩。当积分β小时亦即当能带是窄的时后者才满足。这些条件仅对3d属末尾的元素才完全满足,它们的空间广度是小的,导致窄能带及一个足够大的U值。

5.5.4 磁性互作用的符号:反铁磁到铁磁性

在过渡金属中磁性互作用的符号曾从能带理论作出(Friedel等,1961)并用下面非常简单的方法讨论。

若d带是差不多空的或几乎填满的(在这后一情形,用空穴代替电子来考虑),在5.5.3节中讨论的原子内的库仑作用有利于铁磁性。确实正如图5-34很粗的示意的一个接近空的带所显示的,由于巡游性,(i)由于[式(5-67)]中的U_{ii}^{mm}项,若跳跃的电子转到基质位置的一空轨道上。(ii)由于[式(5-68)]的$J_{ii}^{mm'}$项,若这个电子与基质位置上的那些电子的自旋平行。电子从一个位置跳到另一位置而能量比较小。这正是Fe,Co,Ni的情形,它们是铁磁性的最好的例子。

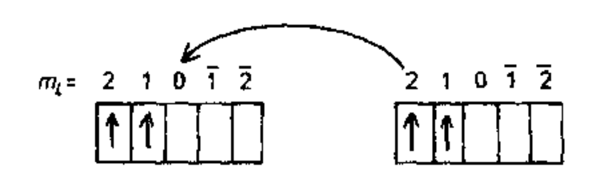


图5-34 解释为什么当d带几乎空或填满时有利于铁磁性的简化图像

· p.406 ·

相反的,对一半满填充的能带,有利于反铁磁性,从简化了的图5-35示意图中可以理解。若两个邻近的原子的自旋是平行的(情形a),由于泡利原理,电子不能从一位置跳到另一位置,于是系统是绝缘体。这样的情形在能量上不是有利的,它与电子的巡游性相矛盾。实际上能量最低的结构是反铁磁性(情形b)。尽管U项有利于电子局域化,这样的组态通过积分β,适合电子的巡游性(由于积分β的值大于U的数值,而发生这样的情形)。的确在金属Cr和Mn,它们的d带接近半满填充,呈现出负的相互作用:

-金属Mn有共线的反铁磁结构;

-金属Cr有正弦反铁磁结构。

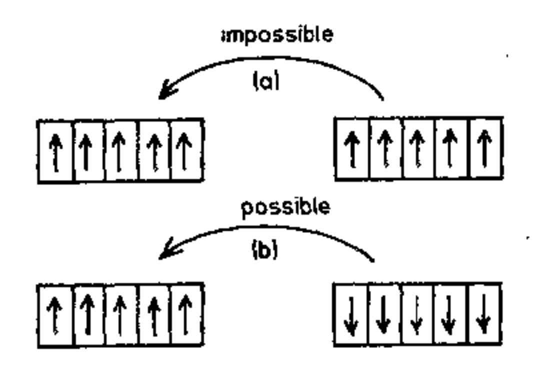


图 5-35　解释为什么当 d 带几乎半满填充时，有利于反铁磁性的简化图像。为了更好的理解，考虑了一个半满填充的情形

5.5.5　磁化强度幅度，弱铁磁性和强铁磁性

利用比 Stoner 更实际的处理，在这一节中我们讨论 3d 金属的磁化强度幅度。在铁磁的情形，磁能 $E(m)$ 可以从态密度直接计算大原子磁矩：

$$\Delta E(m) = \int_{E_F}^{E_F^-} n(E)\mathrm{d}E - \int_{E_F^-}^{E_F} n(E)\mathrm{d}E - \frac{1}{2}\left(n_+^2 - n_-^2 - \frac{n^2}{2}\right)U \qquad (5\text{-}69)$$

其中 $n^\pm = \int^{E_F^\pm} n(E)\mathrm{d}E$，　$n = n_+ + n_-$ 及 $m = (n_+ - n_-)\mu_B$

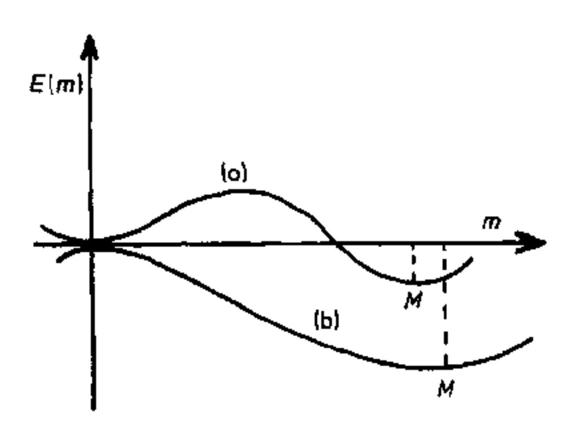


图 5-36　在巡游铁磁性情形，磁能变化的两个例子。在(a)中，满足 Stoner 判据式(5-70)，然而并不满足简化了的 Stoner 判据[$Un(E_F)\geq 1$]。事实上 $E(m)$ 在原点有一极小值，但在一有限的 m 值的极小值 M 处，有较低的能量。在情形(b)两种判据都满足

当在 M 点(图 5-36)：$\mathrm{d}\Delta E(m)/\mathrm{d}m \leq 0$，这导致：

$$\bar{n}_\pm = \frac{n_+ - n_-}{E_F^+ - E_F^-} = \frac{1}{E_F^+ - E_F^-}\int_{E_F^-}^{E_F^+} n(E)\mathrm{d}E \geq \frac{1}{U} \qquad (5\text{-}70)$$

• p. 407 •

就得到铁磁性。这方程导致铁磁性的真正的 Stoner 判据 $\bar{n}U \geq 1$，其中 $\bar{n}$ 是 E_F^+ 和 E_F^- 之间

的态密度平均值。与在5.4节中推出的近似式$[Un(E_F)\geqslant 1]$相反，这一判据可以预言当顺磁相是亚稳态时的铁磁性，如同在图5-36情形(a)中所示意的那样。对于给定每个原子的d电子数n，对于小于半满填充的带，m有一等于$n\mu_B$的极大值[图5-37(a)]，对于超过半满填充的带，m为$(10-n)\mu_B$。结果会发生两种情形：

(i) $\Delta E(m)$在比这极大值小的m值有一极小值[图5-37(c)]，于是条件式(5-70)满足等号。具有相反自旋方向的五个d带都是部分填充，导致出现在5.4节中的弱铁磁性；

(ii) $\Delta E(m)$没有比m的极大值小的值的极小值。于是这个极大值$m=n\mu_B$或$(10-n)\mu_B$就是平衡值。这样，条件式(5-70)取不等号。这就是在5.4节中所示的强铁磁性。

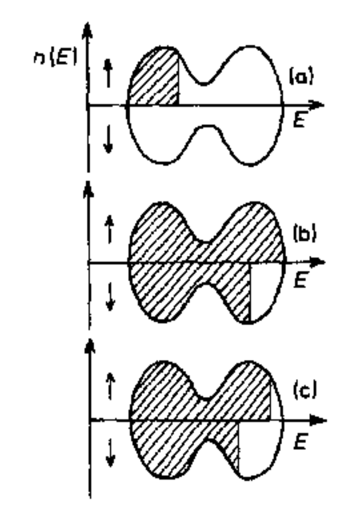


图5-37 d带的铁磁性。(a)强铁磁性；(b)强铁磁性(Co和Ni)；(c)弱铁磁性(Fe)

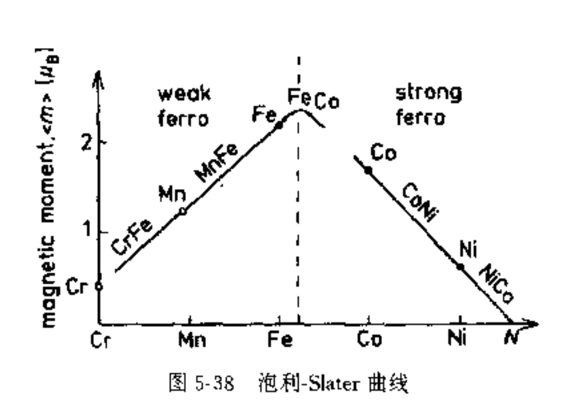


图5-38 泡利-Slater曲线

对一近乎填满的或空的带，通常$dn(E)/dE\neq 0$及$d^2n(E)/dE^2\leqslant 0$，U的增加导致依次从顺磁态经弱铁磁到强铁磁性。在这样的演变中，在弱铁磁性的磁矩比强铁磁性的要小是符合逻辑的。此外，对于一给定的U，当载荷(电子或空穴)的数目增加时，当强铁磁性不可能出现时，必会出现代之以弱铁磁性的时刻。正如在5.4节所看到过的，在这样的情形，在弱铁磁性态的磁矩能比强铁磁性状态的大。在图5-38中显示了所谓的泡利-Slater曲线，它给出了3d金属和合金的实验平均磁矩m与它们的平均原子序数Z亦即d电子数的关系。这曲线给出了3d元素在金属态时最大的可能的磁矩的量级。在原子序数靠近Fe处的峰值达到$2.5\mu_B$，它将弱铁磁性和强铁磁性分开。这一曲线可以这样来了解，如果我们考虑在这些金属中，五个d带分成如在图5-31中所示的子带如同在图5-37中概略地所示。当空穴数从零增加到2.5，相对于下自旋的上子带是空的情形时，就出现强铁磁性。对更多的空穴弱铁磁性开始，磁矩随其数量的增加而稳步地减少。确实，两个子带是很好地分开，由于条件式(5-70)，其中我们认为与d带带宽w相比U是小的，上自旋的上子带在下自旋的下子带开始空之前是完全空的。这样一个U/W比率的限制是与上面讨论时估计的$w(\approx 7\text{eV})$和$U(\approx 1\text{eV})$的数值是一致的。假如U是要大得多，不管能带的形状，最大的磁矩是$5\mu_B$。

可以指出虽然纯 Mn 和 Cr 不是铁磁的，它们的磁矩落在泡利-Slater 曲线上。亦可指出空的下 d 子带并不导致 3d 属前面的元素任何磁性。这可归结为由于 3d 壳层的尺寸和重叠增加导致 d 带变宽于是降低了 $n(E)$。同时，与 s 带间的强的混合将减少 U。这些效应对铁磁性的 Stoner 判据式(5-70)起了相反的作用。

5.5.6 磁晶各向异性

正如前面(5.3.3.2 节)引述过的，磁晶各向异性一方面与所考虑的状态的轨道特性有关，另一方面也依赖于自旋轨道耦合。与稀土的 4f 电子情形相反，对 3d 离子，CEF 作用($\approx 10^{-2}$eV)大得多。如上面所示，只有那些在能带底的状态，由于 CEF 效应通过积分 α 和(或)由于造成色散的积分 β，具有轨道特性。Fe，Ni 和 Co 属于这个范畴。于是自旋轨道耦合作为微扰来研究，并导致能量移动：

$$\Delta E_{k,\sigma} = -\lambda\langle k\sigma|\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}|k\sigma\rangle + \lambda^2 \sum_{k',\sigma'} \frac{|\langle k\sigma|\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}|k'\sigma'\rangle^2}{E_k - E_{k'}} \tag{5-71}$$

其中 σ 和 σ' 表示两个自旋方向，而 k 是描述轨道态的 Bloch 函数的波矢。$|k\rangle$状态确实就是式(5-71)的状态$|\Psi\rangle$。于是由于自旋轨道耦合总的修正是

$$\Delta E_{总} = \sum\nolimits_{占据的k或未占的} (\Delta E_{k\sigma} + \Delta E_{k\sigma'}) \tag{5-72}$$

唯象的处理对立方对称也导致：

$$\Delta E_{总} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \cdots \tag{5-73}$$

从式(5-73)和(5-72)开始，可以显示 $K_n \propto \lambda(\lambda/w)^{2n+1}$(CEF 对轨道矩的影响进入到比例系数内)。在 3d 金属，$\lambda\approx 0.07$eV，而 $w\approx 7$eV。因此各向异性常数 K_n 的数值，当 n 增加时很快减小。在立方对称中，磁各向异性能主要由系数 K_1 确定；作为一数量级我们预期 $|K_1| \approx 10^3 \mathrm{J/m^3}$，这数值与在有立方结构的 Fe 和 Ni 金属中测量相符合(见表 5-5)。

在非立方金属中，α_i 中的二级项对各向异性有贡献。这些项应有 $\lambda^2/w \approx 10^7 \mathrm{J/m^3}$ 的量级导致各向异性大于立方金属中的。这值与在都具有六角晶体对称的金属 Co 及 YCo_5 化合物中的测量相符合(见表 5-5)。

• p. 409 •

表 5-5 金属 Fe，Co 和 Ni 及 YCo_5 中主要磁性

	结构	T_c(K)	$M_s(\mu_B)$(4.2K)	$H_a(\mathrm{A\cdot m^{-2}})$(300K)	$E_a(\mathrm{J\cdot m^3})$(300K)
Fe	立方	1043	2.22	3.1×10^4	0.13×10^5
Co	六角	1393	1.72	7.9×10^5	7×10^5
Ni	立方	631	0.60	1.6×10^4	0.02×10^5
YCo_5	六角	980	1.65	11.1×10^6	60×10^5

实际上，系数 K_n 的数值通过矩阵元$\langle k\sigma|\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}|k'\sigma'\rangle$强烈地依赖于所考虑的状态的轨道特性。如在附录中所显示的，与立方对称的相比，它大大增强了 非立方对称性化的各向异性特征。

因而使磁各向异性有利的条件是：

(i)一几乎是空的或填满的 3d 带，有利于一具有确定轨道特性的状态的极大；

(ii)这些态必定有一尽可能大的各向异性轨道特征。于是在立方对称中，e_g 态没有轨

道特性，而相反的，在六角对称时，这个态有很强的各向异性(见附录 2)；

(iii)一单轴对称(特别是六角的或四方的)而不是立方对称。的确进入各向异性时的表示式中的最大各向异性常数 K_n 在前一情形(K_0)是比后者(K_1)要大。

给两个可以至少定性的了解由于积分 β 而来的各向异性的例子是值得的。

让我们首先考虑上面引的六角的金属间化合物，3d 原子间的距离沿着 c 轴要比垂直于 c 轴的层内的要小得多。它的态密度示意图如图 5-33(Weinert 等，1983 和 Ballon 和 Yamada，1990)，若 E_F 靠近能带的上面部分，载流于(在此情形中为空穴)有一强的 $|2,0\rangle$，$|2,1\rangle$和$|2,-1\rangle$轨道特性，导致垂直于 c 的一轨道矩($\langle l_x\rangle=\langle l_y\rangle$大于$\langle l_z\rangle$)通过自旋轨道耦合，自旋矩亦与 c 垂直。于是各向异性有利于基平面。化合物 $La_2Co_{1.7}$是这种情况的一极好的例子(Ballon 和 Yamada，1990)。

第二个例子是与前面情形相反的六角的金属间化合物：在层内 3d 原于间距小于沿 c 轴的间距，态密度示意在图 5-39 中，若 E_F 在带顶附近，载流于具有强的$|2,\pm 2\rangle$的轨道特征，它导致一个轨道矩，从而有一个沿 c 轴的自旋矩。于是各向异性有利于 c 轴。这种情形在 YCo_5 中观察到(Ballon 和 Lemarire，1988)如在表 5-5 中所示的导致比纯钴大一个量级的各向异性。注意在其它 RCo_5(R＝稀土)化合物中，其中 R 是磁性的，Co 的各向异性与 YCo_5 的接近。

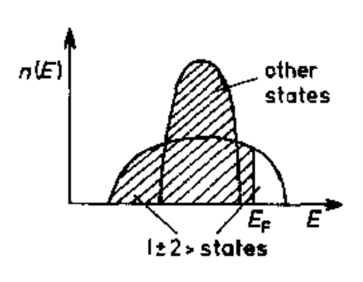


图 5-39　YCo_5 中 3d 态的密度状态

• p. 410 •

5.5.7　热效应-有序化温度

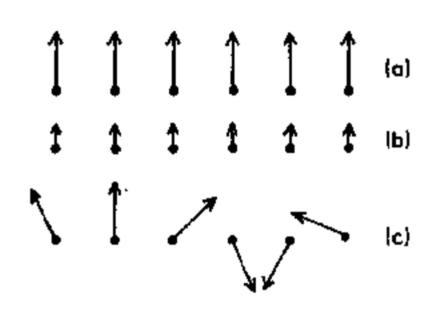


图 5-40　自旋涨落的草图。(a)$T=0$ 时的自旋排列；(b)$T\neq 0$ 时的纵向涨落；(c)$T\neq 0$ 时的横向涨落

Stoner 模型给了在 $T=0$K 时，3d 金属磁性的磁学性质的一个恰当的描绘。如在 5.3 节中所示的，它也说明了很弱的巡游磁性的热效应。但是这模型对说明有大的磁矩，尤其是 Fe，Co 和 Ni 金属的热效应是失败的。确实，在这模型中，磁有序是与磁矩的存在相联系的。于是 T_c 将是 U 的数量级，亦即 10^4K 的量级，此值比实验的数值大一个数量级。Stoner 模型仅考虑了个别的激发，亦即像在图 5-40(b)中示意的那样磁矩的纵向涨落，它导致磁矩幅度的减少。实际上，集体激发，尤其是横向涨落[亦即如图 5-40(c)所示的与原子磁矩的转动相联系的涨落]对 T_c 起着占压倒优势的作用。在 Stoner 模型中，有不同的方法来考虑这些集体激发或“自旋波”和计算，于是导致要切实得多的 T_c 值。要注意，金属 Fe，Co 和 Ni 的居里温度虽然要比由粗的 Stoner 模型所预言的要小，但是在已知的铁磁性材料中是最高的。这一情况和稀土为基的金属间化合物十分不同，后者间接交换作用导致比室温要低的有序化温度。

本节参考的文章：Murata 等(1972)，Moriya 和 Kawabata(1973)，Moriya 和 Takahashi(1978)，Moriya(1979)，Lonzarich(1984)，Lonzarich 和 Taillefer(1985)；著作：Moriya(1987)。

5.5.8 总结

d 金属磁性的上述描述：

(i)解释了为什么只有 d 属的金属 Cr，Mn，Fe，Co 和 Ni 呈现建立起磁性；

(ii)解释了为什么 Cr 和 Mn 金属是反铁磁的而金属 Fe，Co 和 Ni 是铁磁性的；

(iii)给出了在这些金属和它们的合金中磁矩的数值；

(iv)解释了为什么立方对称的磁晶各向异性非常小，然而在非立方对称例如六角对称的数值可以有较大的数值；

(v)最后解释了为什么交换作用，从而有序化温度要比稀土的大一个数量级。

本节参考的著作：Herring(1966)。

• p. 411 •

附录 2 在没有自旋轨道耦合时晶体电场(晶场 CEF)对 3d 电子($l=2, s=1/2$)的效应

与在稀土中的 4f 电子的情形相反，作用在 3d 离子的晶场(≈1eV)比自旋—轨道耦合(≈10meV)要大得多。因此在对电子态的微扰中在加入自旋—轨道耦合之前考虑晶场是正常的。这里我们考虑两个代表性的情形即六角对称的和立方对称的情形。

六角对称。$H_{CEF}=B_2^0O_2^0+B_4^0O_4^0$，其中 Stevens 等价算符表示成角动量算符 l 的函数：$O_2^0=3l_z^2-l(l+1)$。要注意对 3d 电子，$H_{晶场}$中不出现六阶的项。晶场微扰 Hamiltonian 的矩阵元为

	$\|\pm 2\rangle$	$\|\pm 1\rangle$	$\|0\rangle$
$\langle\pm 2\|$	$6B_2^0+12B_4^0$	0	0
$\langle\pm 1\|$	0	$-3B_2^0-48B_4^0$	0
$\langle 0\|$	0	0	$-6B_2^0+72B_4^0$

采用 $B_2^0=-1, B_4^0=-0.1$ 为例，得到如图 5-41(a)的劈裂。这样的劈袭导致沿 Oz 大的轨道贡献($\langle l_z\rangle=\pm2$)及强的单轴各向异性($\langle l_x\rangle=\langle l_y\rangle=0$)。

立方对称：$H_{晶场}=B_4(O_4^0+5O_4^4)$。在这情形得到的劈裂显示在图 5-41(b)中，或者相反的劈裂，依赖于 B_4 的符号。每个能级与立方对称群的 Γ_3 和 Γ_5 表示相联系。在图中所示的情形，Γ_3 是基态没有轨道矩，因而一级近似没有各向异性。我们说轨道矩被猝灭了。在 Γ_5 为基态的相反的情形，$\langle 1\rangle$ 大为减小。

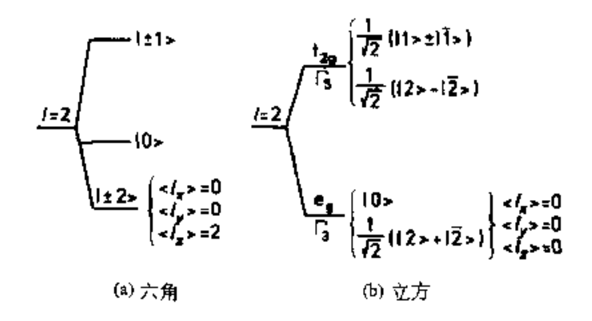


图 5-41 一 d 态($l=2$)在(a)六角对称和(b)立方对称的晶场劈裂的例子

结论：在立方对称的晶场效应导致一很弱的各向异性，而六角对称中各向异性可以是很重要的。

5.6 合金中的局域的4f磁性

5.6.1 引言

如在前面看到过的，稀土属(R)的14个元素是由它们填充4f壳层所表征的。大多数材料中稀土表现成三价正离子。另外两个元素：La和Y通常也考虑成稀土，因为它们有相似的化学性质。4f电子紧束缚于并在原子的填充的外壳层的里面。因此当从自由离子到固体时，它们的波函数只有很小的改变。两个主要的互作用决定着稀土为基的金属间化合物的磁性，即晶体电场和交换作用。

• p.412 •

5.6.2 间接交换作用

在金属合金中，由于4f壳层强的定域特性，主要通过传导电子发生互作用：一局域于i原子的自旋$\boldsymbol{S}_i$和自旋为$s(\boldsymbol{r})$的传导电子作用，导致自旋极化。然后这一极化又和位于j原子的另一自旋$\boldsymbol{S}_j$相作用。从而在自旋$\boldsymbol{S}_i$和$\boldsymbol{S}_j$之间产生一间接的相互作用，这就是所谓的RKKY互作用(Ruderman和Kittel，1954；Kasuya，1956；Yosida，1957)。相应于传导电子的自旋与局域的4f的自旋的这个互作用的Hamiltonian为

$$H = -\sum_i \Gamma(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)s(\boldsymbol{r})\boldsymbol{S}_i \tag{5-74}$$

一般地假定这一作用是点的，因而$\Gamma(\boldsymbol{r})=\Gamma\delta(\boldsymbol{r})$。让我们再假定传导电子是自由的：这表示它们可以用一平面波函数$|l,\chi\rangle=\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{kr})\chi_s$表描绘。于是费米面是球状的，而态密度$n(E)$是抛物线性的。为简单起见，我们在4f的自旋$S_i^z$是共线结构($\parallel Oz$)的情形的考虑这个Hamiltonian。考虑1级和2级微扰，计算导致自旋向上和向下的传导电子的态密度为

$$\rho_{\pm}(\boldsymbol{r}) = n \mp \frac{(2n)^2}{E_F}\pi\Gamma\sum_i F(2k_F|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|)S_i^z \tag{5-75}$$

其中n是传导电子的平均态密度。$\boldsymbol{R}_i$是i原子的位置，k_F是费米能级处的波矢。$F(x)=(x\cos x-\sin x)/x^4$这个函数(图5-42)是振荡的其振幅随着距离而减小。对于4f离子，$\Gamma>0$。结果在一原子附近传导电子的极化($\rho_+-\rho_-$)是和它的自旋S_i^z平行的。所产生的传导电子的极化和其邻近自旋作用，从而在稀土间产生一间接相互作用。我们可以将自旋间的

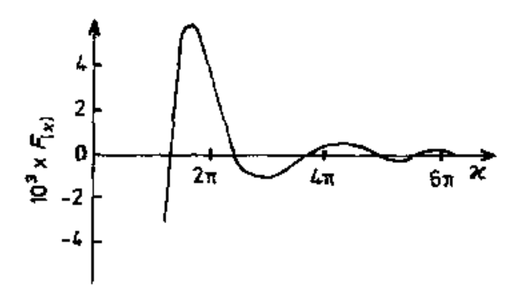


图5-42 振荡函数$F(x)$显示在自由电子近似下，RKKY作用随距离的变化

互作用能写成：

$$H_{ex}=\frac{(3n)^2}{2E_F}\pi\Gamma^2\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}S_iS_jF(2k_F|R_i-R_j|) \tag{5-76}$$

将 S 用它在 J 上的投影来代替，且 $J[S=(g_J-1)J]$。我们得到：

$$H_{ex}=-\sum_{i,j\neq i}J_{ij}J_iJ_j$$

其中

$$J_{ij}=-\frac{(3n)^2}{2E_F}\pi\Gamma^2(g_J-1)^2F(2k_F|R_i-R_j|) \tag{5-77}$$

在稀土为基的金属间化合物中，这一作用一般导致小于室温的磁有序的温度。

$F(x)$的振荡特性在原子间可以给出一正的和负的互作用，按其距离和导带的填充（通过 k_F）而定，于是在稀土金属间化合物中可以预期磁性排列的范围很广。

本节评论文章：Coqblin(1977)(12--22 页)。

· p. 413 ·

5.6.3 晶场(CEF)效应

5.6.3.1 顺磁磁化率的晶场效应

本节中我们主要讨论轨道矩 L 不为零的稀土离子。正如前面所看到的，晶场对自由离子的效应导致每一多重态的劈裂。在一多重态中（一般只考虑基态的多重态），每个晶场的能级 E_n^0 的多重性被磁场（外加场加上分子场）完全消除而新的能级 $E_{n,l}(H)$ 可以展开到二级微扰：

$$E_{n,l}(H)=E_n^0+W_1^{n,l}H+W_2^{n,l}H^2+$$

n 是有关的能态，当 $H=0$ 时，l 用来区别能级，当 $H=0$ 时它们的能量是相同的。微扰论得到

$$W_1^{n,l}=-\mu_0g_J\mu_B\langle n',l'|J_z|n,l\rangle \qquad 及$$

$$W_2^{n,l}=-\mu_0^2g_J^2\mu_B^2\sum_{l',n'\neq n}\frac{|\langle n',l'|J_z|n,l\rangle|^2}{E_{n'}^0-E_n^0}$$

按 Boltzmann 统计，在一给定的温度，沿磁场方向有一平均磁矩 $\langle m\rangle_T$ 的 N 个原子的磁化率可以写成：$\chi=\mu_0N\mathrm{d}\langle m\rangle_T/\mathrm{d}H$，而

$$\langle m\rangle_T=\sim\frac{\delta E}{\delta H}=-\frac{\sum_{n,l}(\delta E_{n,l}/\delta H)\exp(-E_{n,l}/kT)}{\mu_0\sum_{n,l}\exp(-E_{n,l}/kT)}$$

这导致：

$$\chi=-\frac{N}{\mu_0Z}\left[\frac{1}{kT}\sum_{n,l}(W_1^{n,l})^2\exp(-E_n^0/kT)-2\sum_{n,l}W_2^{n,l}\exp(-E_n^0/kT)\right] \tag{5-78}$$

在这表达式中，第一项称为 Curie 项，而第二项称 Van Vleck 项。注意，当没有晶场时，只有 Curie 项存在并给出在 6.2 节中讲的 Curie 定理。这公式导致下列结论：

—— 由对称性考虑，可预期(i)对立方对称化合物，χ 是各向同性的($\langle n,l|J_x|n',l'\rangle=\langle n,l|J_y|n',l'\rangle=\langle n,l|J_z|n',l'\rangle$)；(ii)在六角和四方体系中 $\chi_{\parallel c}\neq\chi_{\perp c}$；(iii)对正交体系 $\chi_x\neq\chi_y\neq\chi_z$。

——在高温时，像我们在 6.2 节中所推得的那样，沿诸轴的磁化率的倒数趋于线性，并有相同的斜率，给出相同的有效磁矩。

——像在图 5-43 中所显示的，对一非立方的化合物，高温磁化率的移动是与二级晶场参数成比例。

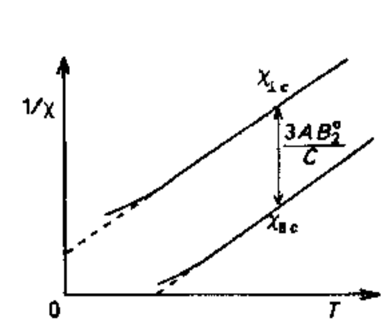


图 5-43 高温磁化率倒数沿着和垂直于一六角的或四方的稀土基化合物的 C 轴方向的表现示意。在这例子中，C 轴是易磁化轴，若 C 轴是难磁化轴，$\chi_{\perp c}$ 的变化将低些。在这两个变化之间的移动是 $3AB_2^0/C$，C 是 Curie 常数，$A=(2J-1)(2J+3)/5k$

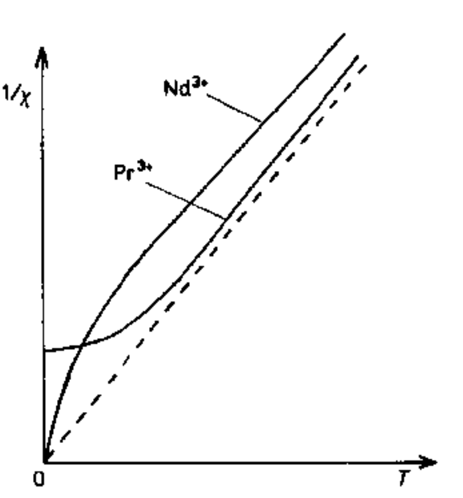


图 5-44 对一非磁的单重态基态(Pr)和磁的基态(Nd)的晶场效应表现示意。虚线是没有晶场时的磁化率，没有给出单位，因为对 Pr 和 Nd 斜率(Curie 常数)是不同的

• p. 414 •

——在低温，发生偏离 Curie 定律，如在图 5-44 中对两个交换作用可忽略的立方化合物所示意的，晶场基态的特征。

(i) Pr^{3+} 离子在外壳层有两个电子。让我们假设晶场使在这个非 Kramers 离子分裂的基态是一单态从而是非磁的。于是可以很容易表明当温度下降时，Curie 项趋于零而通过 Van Vleck 项磁化率(从而它的倒数)趋于一有限值，如同在图 5-44 中所示。

(ii) Nd^{3+} 离子在 4f 壳层有三个电子。这是一 Kramers 离子。而每个晶场能级的多重态是偶的。在 Nd 基化合物中，基态总是磁性的。当温度降低时，像对自由离子那样 Curie 项总是占主导，磁化率变成无限(图 5-44)。

有交换作用的系统

在分子场近似中，像没有晶场的体系那样(见 5.3.2 节)，磁化率倒数是简单的：$\chi^{-1}=\chi_0^{-1}-n$，这里 n 是顺磁状态的分子场系数。特别是 $n=W$ 和 $n=W'-W$ 分别是在铁磁体和简单的反铁磁中的情形。于是磁相互作用使没有相互作用的磁化率倒数的移动等于总分子场系数。

5.6.3.2 晶场效应和低温磁结构

单轴化合物的晶场和易磁化方向

在这节中我们考察经常观察到的也允许更全面处理晶场的情形。

除了立方的情形外，晶场的二级项存在并占优势(见 5.3.3 节)。这对于六角或四方对

称特别正确。因而让我们考虑晶场可简化为 $H_C=\alpha_J A_2^0 O_2^0$ 的情形。在这个简单情形，像在5.3节已经讨论过的那样，对角化导致纯 $|J,M_J\rangle$ 状态。这个项对应于4f壳层的四极矩与周围的相互作用。让我们假设 $A_2^0<0$，这情形对应于距所考虑的离子的中心一给定的距离处沿 Oz 有一大的正电荷，从而有利于像在图5-45中所示意的那样，沿这轴拉长的4f轨道。假如 $\alpha_J>0$，例如像 Sm^{3+} $(J=5/2)$ 的情形，H_C 对角化显示 $|\pm5/2\rangle$ 轨道的能量是极小，它对应于磁矩沿 Oz。相反的，若 $\alpha_J<0$，例如像 Tb^{3+} $(J=6)$ 的情形，容易看出，对 $|0\rangle$ 轨道能量最小，它有利于磁矩躺在与 Oz 垂直的面内（实际上如在5.3.3.2节中讨论过的，晶场的基态是一非磁单态，但当有交换作用后，在这面内感生一磁矩）。显然若 $A_2^0<0$ 就出现相反的情形。

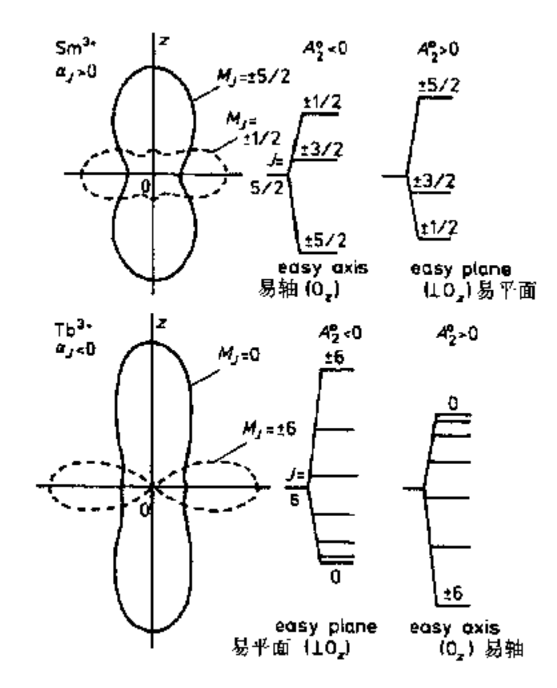


图5-45　在单轴对称的情形，当只有晶场作用的主要二阶项被考虑时，4f轨道和相关的磁矩方向

· p. 415 ·

这些性质使我们能了解整个稀土属化合物易磁化方向的变化，由于它们的技术应用常是重要的（RCo_5 和 $R_2Fe_{14}B$），例如在表5-6中所示的。的确，同一属的化合物，它周围的势亦即 A_l^m 的变化是很弱的。于是易磁化方向可以与 α_J 的符号直接相联系起来(Buschow，1988；Strnat，1988)。

表5-6　在稀土金属R，RNi_5 和 RCo_5 化合物，R磁矩的易磁化方向。所有这些材料是六角的

	离子	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
	α_J 的符号	−	−	+	−	−	−	+	+
R	金属（六角）				⊥c	⊥c	⊥c	∥c	∥c
RNi_5，RCo_5	（六角）	⊥c	⊥c	∥c	⊥c	⊥c	⊥c	∥c	∥c

在低对称化合物中的非共线的磁结构

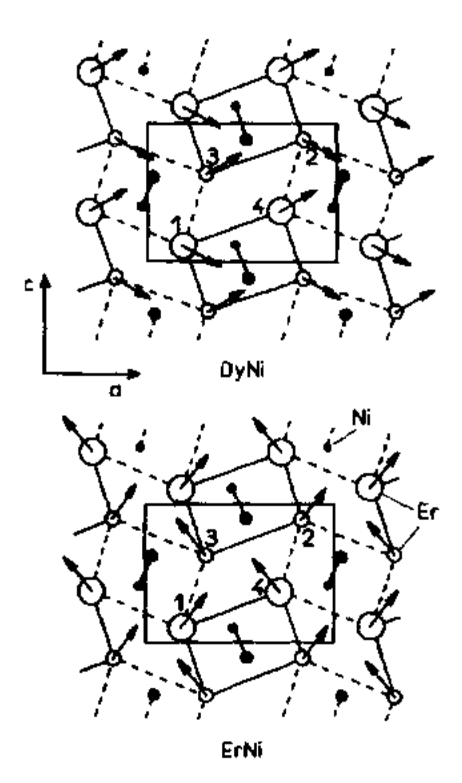


图 5-46　等原子化合物 DyNi 和 ErNi 的非共线的磁结构，其中 Ni 是无磁性的

在许多一般而言是低对称的化合物中，稀土占据低对称性的位置。通常在这种情形下，晶场的二阶项是主要的，并对每个原子导致一并不沿着对称轴的易磁化轴。应用对称操作，一部分其它原子的易磁化轴与前面的一部分的不同，如果交换作用小于磁晶各向异性，对于给定的格位上磁化的方向几乎由这个各向异性决定。而交换作用仅起了确定磁矩沿着易磁化轴的相对取向。这一效应导致复杂的如同在图 5-46 中所表示的对 DyNi 和 ErNi 化合物的非共线的磁结构，这里 Ni 是非磁性的。注意，由于对 Dy 和 Er，α_J 的符号相反，对这两个离子，磁矩差不多是垂直的(Barbara 等，1973；Gignoux 等，1972b；Rossat-Mignod，1986)

· p. 416 ·

晶场和 0K 时的自旋波调制结构

我们已看到(5.2 节)，当无外加场和(或)交换场时，基态是非磁单重态，自旋波调制磁结构直低到 0K 都可能是稳定的。对任何非 Kramers 离子的化合物都能满足的这个条件对在非常低的对称性化合物中，这类离子总是适合的，对这类化合物，每个晶场态是非磁单态。我们将在 5.7 节中看到在 Ce^{3+} Kramers 离子中，非磁单重态基态可以通过一附加的机制产生。

晶场和低温磁化的磁场关系

在本节中我们阐述对不同对称的铁磁材料，在 T_c 以下沿着单晶的主对称轴测量的 M 对 H 的一些晶场效应。

立方铁磁化合物　在图5-47中显示的$TbAl_2$化合物中(Barbara等，1974)，[111]是

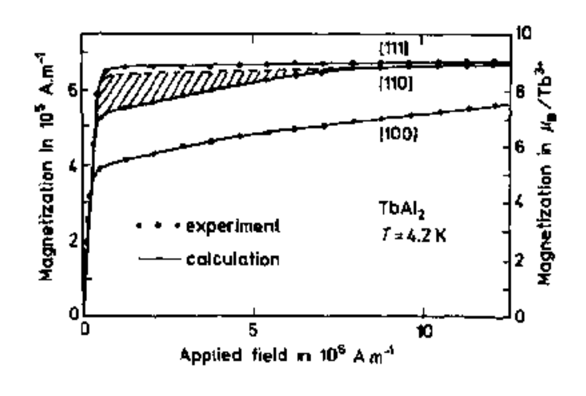


图 5-47　对立方对称化合物 $TbAl_2$(T_c=105K)单晶，在 4.2K 时磁化与外场关系。打斜线区域是[110]和[111]轴间各向异性能的度量

易磁化轴，在零内场下，沿[100]和[110]轴，观察到相律。沿[110]，变化的斜率在 8×10^6 $A\cdot m^{-1}$左右，对应于沿这轴的各向异性场，即磁化变得平行于外加场的场。在高场下，$M_{[111]}$和 $M_{[110]}$仍有差别。这反映了磁化的各向异性。斜线区域是这轴的各向异性能。沿[100]各向异性场比最大的外加场大，注意，外加场比在 3d 金属中的要大得多(见图 5-17 和 5-18)。

· p. 417 ·

铁磁的六角化合物 在图 5-48 和图 5-49 中显示的化合物里，Ni 都是非磁的。在 $SmNi_5$(Barbara 等，1988)，*c* 是易磁化轴。在基平面内的磁化要比沿 *c* 轴的小得多，显示了很强的各向异性。注意 $SmNi_5$ 与 $SmCo_5$ 有同样的结构，后者是最好的永磁体之一。由于在 $DyNi_5$(Aubert 等，1981)中，α_J 的符号相反，*c* 轴是难磁化轴，也观察到巨大的各向异性。在基平面内，各向异性是弱的，[110]轴比[100]轴易磁化些。一个 $0.6\times10^6A\cdot m^{-1}$的磁场就足以使 Dy 的磁矩沿着[100]轴。注意，也是由于晶场，对较高的场，磁化出现大的各向异性。

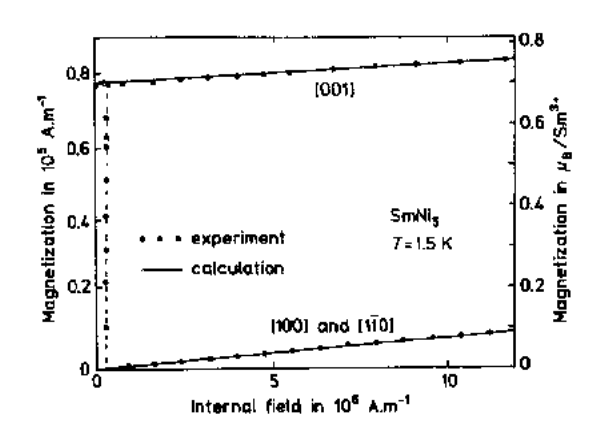


图 5-48 在六角对称的 $SmNi_5$ 化合物($T_C=27.5K$)单晶在 4.5K 的磁化与内场(外场减去退磁场)的关系

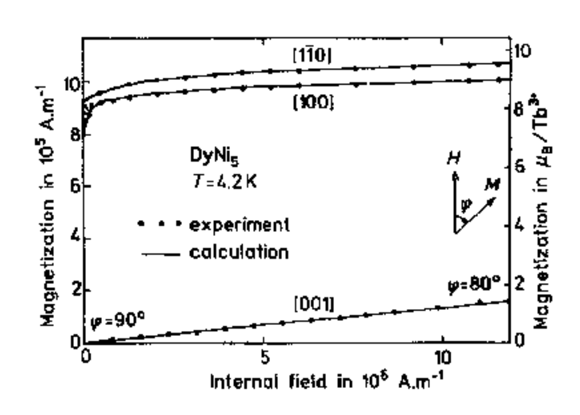


图 5-49 六角对称的 $DyNi_5$ 化合物($T_C=12K$)单晶在 4.2K 时磁化与内场的关系

定量分析：晶场和交换参数的确定

在稀土为基的金属间化合物中，主要用两种实验技术来确定晶场和交换参数，亦即对单晶的非弹性中子散射和磁化强度的测量。其它实验，诸如比热，核磁共振(NMR)，Moβbauer 效应等是不太直接，而常用来核对晶场参数。

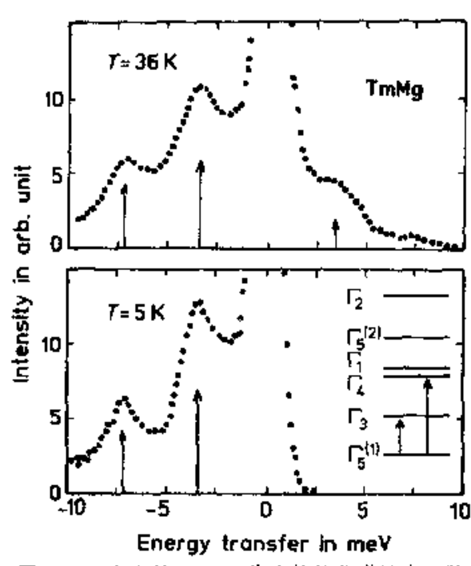


图 5-50 立方的 TmMg 化合物的非弹性中子散射谱，箭头表示理论位置及推算参数的晶场跃迁强度。插图给出了相应的能级示意

非弹性中子散射(INS) 这技术用来直接观察晶场能级间的跃迁(Fulde 和 Loewenhaupt，1985)。这些跃迁来源于 4f 电子的磁矩和中子的自旋间的相互作用。中子的能量损失或增益对应于跃迁的能量。此外每个跃迁的强度给出在散射过程中所涉及的状态的波函数的讯息。注意，交换作用必须是不使晶场状态展宽。因而必须在顺磁的畴中做的实验是对小的有序温度的样品进行的。当后者较大时，用将非磁的 Y 或 La 离子来代替足够数量的磁性稀土离子使有序温度降低的样品中进行实验。作为一个例子，在图 5-50 中报道了对立方的化合物 TmMg(Giraud 等，1986)的非弹性中子散射谱及相应的晶场劈裂。对立方对称，晶场只和两个参数有关，这样它们一般可由非弹性中子散射完全确定。对于比较低的对称性，晶场参数的数目比较多：对六角对称是 4 个，对四方对称是五个等。因而单独由非弹性中子散射是不足以确定这些参数。必须同时用磁化强度测量的分析。

• p. 418 •

单晶的磁化强度测量 当考虑 M 与 H 的关系时，晶场和交换效应不能用像对顺磁磁化率那样相同的方法区分开。在将含晶场和交换作用的微扰 Hamiltonian 对角化，并考虑到温度效应后，可以说明磁性的行为。在共线的铁磁化合物情形，微扰 Hamiltonian 为

$$H = H_{\text{CEF}} - \mu_0 g_J \mu_B \boldsymbol{J}(\boldsymbol{H} + n g_J \mu_B \langle \boldsymbol{J} \rangle)$$

其中第一项对应于晶场效应，而第二第三项分别是由外场和分子场的能量。计算应在三维空间自洽地进行，直到在 H 中用的 $\langle \boldsymbol{J} \rangle$ 等于它对角化后得出的数值。最后用玻尔兹曼统计来考虑温度效应。

晶场和交换参数，至少在铁磁化合物中，通过拟合从多晶得到的非弹性中子散射的数值及拟合顺磁磁化率的温度关系以及沿单晶的主对称轴测量的低温磁化强度与磁场的关系来确定。

在图 5-47，图 5-48 和图 5-49 中显示了分别对立方的 $TbAl_2$ 和六角的 $SmNi_5$ 及 $DyNi_5$ 化合物的这种拟合的几个例子。绝好的符合表示所用的模型来描绘这些化合物的磁性是很适合的，并有良好的精度。由于参数的数目少，立方的化合物是主要被研究的。迄今对六角的化合物的研究很少，而对低对称的系统，则差不多还没有定量的研究。

本节的一般的评述：Buschous(1977，1979 和 1980)，Kirchmayr 和 Poldy(1979)。

5.7 局域磁性不稳定性

本节非常简短地阐述与金属磁性相联系的几个问题。这些领域的研究还是最近才出现并在许多实验室中广泛的研究着，它们的成功来源于它们的基础的兴趣但也来自于它

们的技术上的应用，如像对非晶态金属间化合物的情形。

· p. 419 ·

5.7.1 虚束缚态和杂质的磁性

本节的目的是处理在一传导电子海中溶入一个 d 或 f 离子的情形。例如在非磁的如 Cu 或 Al 母体金属中发现这个情形（Friedel，1956；Anderson，1961）。假设这溶质的 d 或 f 壳层是部分的填充的，并比费米能级的能量要低，在一粗的图像中，我们可预期会填充局域能级，从而使磁矩消失。实际上，没有完全填充的 d 或 f 壳层，在合金过程中能残存下来，而给离子一净的磁矩。为了明白发生了什么，让我们假设一单个原子轨道（例如 d 轨道），其单电子能量 E_0 位于溶剂金属的导带内如图 5-51(a)所示。假设这能级由一向上自旋的电子占据（$E_{d\uparrow}=E_0$）。只有一向下自旋的电子可以填到这轨道上，但由于库仑排斥，这需要附加能量 U。这样向下自旋的状态位于向上自旋上面能量 U 处（$E_{d\downarrow}=E_0+U$）。如果杂质是磁性的话，它也在费米能级以上。当杂质与溶剂间没有互作用时，情形就是这样。实际上这样的互作用是存在的，并导致溶剂的 s 态和杂质的 d 态间的混合或杂化。在所有感兴趣的系统中，只有那些在空间和能量有交叠的轨道之间，杂化是重要的。结果两个局域化的 $E_{d\uparrow}$ 和 $E_{d\downarrow}$ 态能量有展宽[图 5-51(b)]（这是所有共振系统的特征）。这意味着杂质的能量分布在上和下态密度的两个鼓包的数值左右[图 5-51(b)]。注意，这两组能量的重心间的间隙是小于两个没有混合的局域态间的间隙(U)。这是因为这样的情况，由于展宽，一定数量的在费米能级处的向下自旋电子可以转到起初是占据了的 d↑轨道，导致相关的磁矩减小（$m\propto\langle n_\uparrow\rangle-\langle n_\downarrow\rangle$）；$\langle n_\uparrow\rangle$ 和 $\langle n_\downarrow\rangle$ 分别是在杂质中向上自旋和向下自旋的相应的电子数，（$\langle n_\uparrow\rangle+\langle n_\downarrow\rangle=1$）。由于库仑作用，它给出最低的混合的局域态的重心能量有增加，变成（$E_0+\langle n_\downarrow\rangle U$）。同样的理由，上面的混合局域态的重心能量下降，变成为（$E_0+\langle n_\uparrow\rangle U$）。在两组能量间的能隙的这一减低是如此之大，它们将开始接近费米能量。这些新的 d 态被称为虚束缚态（vbs）。

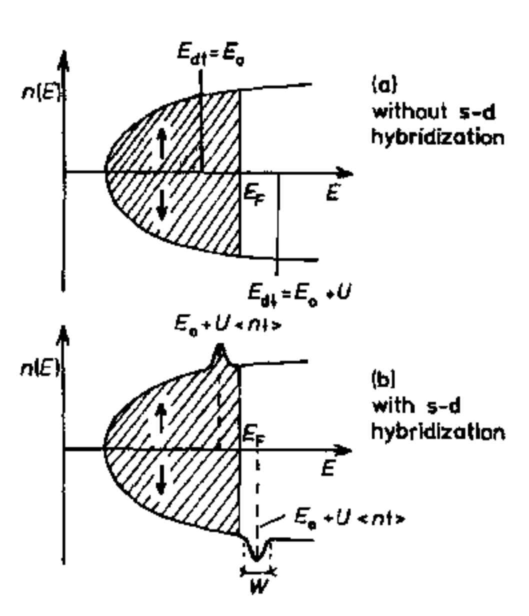


图 5-51 (a)在没有 s-d 杂化时的未微扰能级。是向上和向下自旋的虚能级；(b)磁性情形的态密度：在 $E_0+U\langle n_-\rangle$ 和 $E_0+U\langle n_-\rangle$ 的小峰分别

· p. 420 ·

令 W 是虚束缚态的宽度。这是因 s-d(或 s-f)杂化而宽化的度量。一个虚的 d 或 f 态是否有净磁矩，主要取决于 U 和 W 的相对数值。

对于 3d 过渡属元素，U 和 W 的数值是使系统接近于 d 磁性的开始。例如 3d 元素在 Al 中产生非磁的虚束缚态，然而 3d 元素溶在 Cu 中就观察到磁性状态。相反地，对大多数 4f 元素 U 是大的，而 s-f 混合可以忽略，因而这些元素有很好的确定的净磁矩。然而有三个令人注目的异常，即 Ce，Eu 和 Yb，在合金中 4f 能级 E_{4f} 常常位于靠近费米能级 E_F，从

而导致更复杂的情形。特别是 Ce，可以遇到几种情形：磁性的 Ce^{3+} 状态、Kondo 效应、重费米子行为、居间价态、非磁状态依赖于能带结构和间距 $E_{4f}-E_F$。所有这些情形描述在下面。

有关探讨虚束缚态的概念的参考书目：Hurd(1975)。

5.7.2 Kondo 效应

历史上 Kondo 效应首先在稀释的 3d 杂质的情形中讨论和观察到。但在 Ce 为基的金属间化合物中则更为显著。这是为什么我们在这里主要讨论 Ce 的情形的理由。这元素在 3^+ 价离子状态只有一个 4f 电子，在这意义上这个元素情形是比较简单，它的 4f 电子由于空间上比较扩展，因而在金属材料中可以转移到导带中去。

在进一步进行下去之前，在术语上区分是有用的：虽然共振、混合、杂化和散射用于同样的物理概念。当虚束缚态在费米能级之下时我们通常讲 s-d(或 s-f)混合(或杂化)，而当杂化的电子态包含在电子迁移中时称为散射。

Kondo 效应是考虑巡游电子被一有净磁矩的离子的弹性散射，如上面所强调的，它发生在虚束缚态距费米能级不太远时，亦即当磁矩靠近它的不稳定性时。散射过程可以包含巡游电子的自旋翻转和不翻转。由于需要进一步解释的理由，当温度足够低时，自旋翻转的过程变为占主导的。此即 Kondo 效应，它可以有一巡游电子的自旋 $\boldsymbol{s}$ 和离子的自旋 $\boldsymbol{S}$ 间的一负的局域的交换作用

$$H = -J_K \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{S} \tag{5-79}$$

来描述，这里 Kondo 互作用 J_K 是负的。在静态图像中，这一负的互作用来自围绕局域自旋周围的自旋相反的传导电子云的屏蔽，在非常低的温度下，它可以导致磁性的消失。换句话说，若 $S=1/2$(Ce^{3+}的情形)，这个互作用可以消除系统的简并，给出一非磁的单态基态及一三重态激发态。

Schrieffer 和 Wolff(1966)导出了 J_K 的下列表达式：

$$J_K = \frac{2|V_{kd}|^2}{E_{4f} - E_F} \tag{5-80}$$

• p. 421 •

其中 V_{kd} 是 4f(或 3d)态在费米能级处和传导电子间的混合的矩阵元(这是和进入在虚束缚处的宽度 $W=\pi n(E_F)V_{kd}^2$ 相同的矩阵元)。

特征温度是 Kondo 温度 T_K：

$$T_K = \frac{1}{n(E_F)} \mathrm{e}^{\frac{1}{J_K n(E_F)}} \tag{5-81}$$

典型的 $J_K n(E_F) \approx 0.1$，而 T_K 是几度 K 的量级。在高温，这个过程的影响减小，而磁矩恢复在自由离子时的特性，这可从高温磁化率倒数的斜率看到。

Kondo 效应第一次明白地观察到并且最清楚的实验的讯号与电阻有关，它当温度降低到靠近和低于 T_K 时呈现出对数增加：

$$\rho(T) \propto J_K n(E_K) \ln(kT) \tag{5-82}$$

另外的散射过程给出电阻率随温度而增加。于是所考虑的材料的总的电阻率显示出一个极小(图 5-52)。

Kondo 效应的某些论文及一般的评述：Kondo(1969)；Heeger(1969)；Nozieres(1974)；

Brandt 等(1984);Gruner 等(1974);Hurd(1975)。

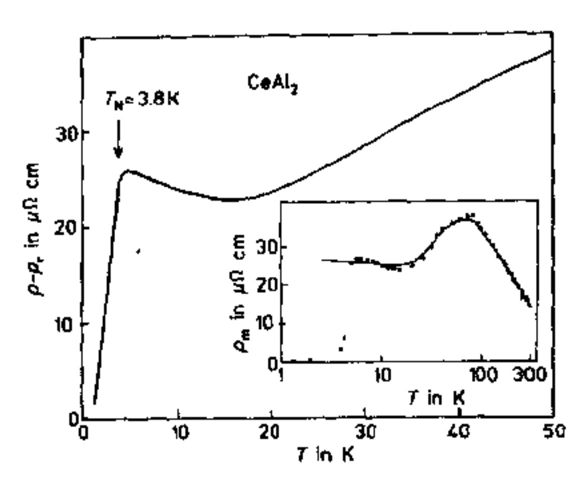


图 5-52 $CeAl_2$ 中 ρ 对 T 的关系(ρ_r 是 0K 时的剩余电阻)。插图显示 ρ_m(由扣除非磁化合物 $LaAl_2$ 的电阻而得到的磁性的贡献)对 $\ln(T)$ 的关系

5.7.3 Kondo 点阵

很容易看到,给出 Kondo 效应的负的相互作用 J_K 是与在 5.6.2 节中讨论的正的交换作用($-\Gamma s\cdot S,\Gamma>0$)是十分不同的,它是和泡利原理相联系的,该原理要求通过粒子置换总的波函数是反对称的。两种相互作用加起来给出了局域矩间的间接 RKKY 互作用。注意 RKKY 作用的符号与 Γ 或 J_K 的符号无关,因为这些量在这个互作用的表达式中是以平方的形式出现,如在式(5-77)中所示。由此得出我们将使用 $J=\Gamma+J_K$。在通常稀土中,J_K 是很小而 $J\approx\Gamma>0$,相反的对 Ce,J_K 在低温下可以变为主要的,因而 $J\approx J_K<0$。在 Ce 为基的化合物中,存在着有利于磁有序的 RKKY 作用和由于有利于非磁单态的基态的起相反作用的 Kondo 类型的作用的相互竞争。由于 Ce 离子并非稀释杂质,而是形成一浓缩的点阵,这些化合物称为 Kondo 点阵。

$CeAl_2$:一反铁磁性 Kondo 点阵

立方化合物 $CeAl_2$ 是最重要的,也许是最好的 Kondo 点阵的例子。确实 T_K 是 T_N 的量级,从而给出有退磁趋势的 Kondo 效应和使磁矩稳定化趋势的 RKKY 作用间的竞争,通过电阻和低温磁结构两个方面是很好的证明。

(i) 在 16K 附近总电阻率 ρ 呈现一极小,而对这电阻的磁的贡献 ρ_m,当温度上升时,呈现双对数的减少(图 5-52)(Buschow 和 Van Daal,1969)。ρ 随温度的增加,在这两个范围内,源于晶场效应(Cornut 和 Coqblin,1972)。

• p. 422 •

(ii) 低于 $T_N=3.8K$,与电阻的下降相联系的,$CeAl_2$ 的按一特别异于导常的,非公度正弦波调制结构磁有序化,如在图 5-53 所示(Barbara 等,1979),关键在于这个调制结构一直低到很低的温度(0.4K)还存在,从而它不是温度感生的,对后一情形在 $T=0K$ 时结构应是矩形的。如在前而节 5.6.3.2 中讨论过的,这意味着基态是非磁单态,与晶场效应导致磁双重态的基态的经典分析相矛盾。这个单重态基态是 Kondo 效应的痕迹。

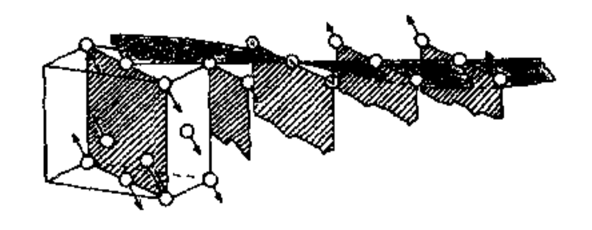


图 5-53 $CeAl_2$ 的低温磁结构

Kondo 点阵的相图

假设 Γ 比 J_K 小，Kondo 点阵模型(Doniach，1977；Lacroix 和 Cyrot，1979)预言由 RKKY 作用产生的，磁性状态的能量 W_M 和 Kondo 能 W_K，当乘积 $|\rho J|=|Jn(E_F)|$ 增加时，同时增加，如图 5-54 上面部分所示(注意符号 ρ 本节中并不是电阻)。的确，$W_M \propto J^2 n(E_F)$ 及 $W_K = kT_K$[见式(5.7.3)]。当 $|\rho J|$ 变得比一临界值 $|\rho J|_C$ 大时，系统经由有一个磁矩的磁性状态，因 Kondo 效应而减小到一非磁的纯 Kondo 态。这导致在图 5-54(下面部分)中所示的相图，在该图中显示了 T_K，有序化温度(T_N 或 T_C)及磁性的 Ce 的磁矩作为乘积 $|\rho J|$ 的函数的变化。这一显示的相图在 $Ce(Ni_xPt_{1-x})$ 中观察到，如图 5-55 中所看到的那样，也在 $Ce(Si_xGe_{1-x})_2$ 和 $CeIn(Cu_xAg_{1-x})_2$ 系统中看到(Gignoux 和 GomezSal，1984；Lahiouel 等，1987a 和 b)，乘积 $|\rho J|$ 的增加可以通过改变 x 或加压力来得到。这参数的主要的作用是通过点阵体积的减小来增加 $|J|$。

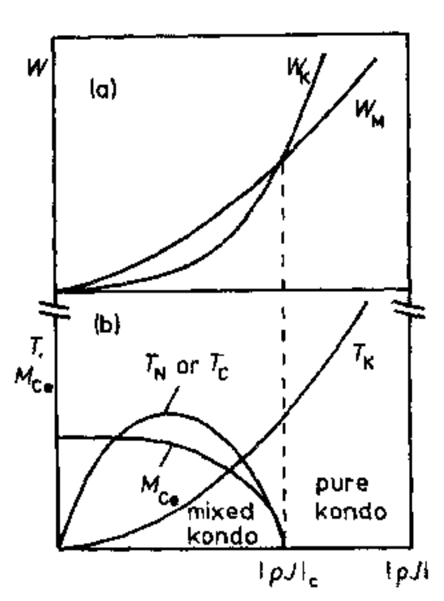


图 5-54 Kondo 点阵模型。(a)能量 W_M 和 W_K 的比较；(b)相图，在混合的 Kondo 相中 Ce 的磁矩 M_{Ce} 是减小的

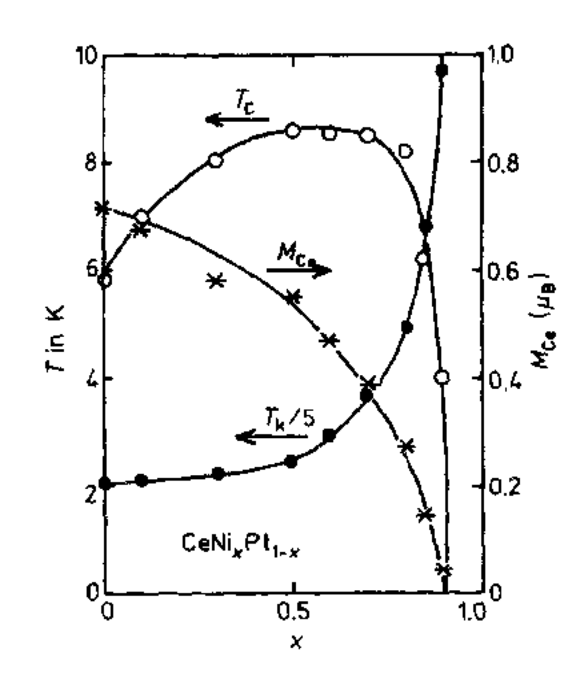


图 5-55 赝二元 $CeNi_xPt_{1-x}$ 化合物的相图

• p.423 •

5.7.4 其它 4f 不稳定性:居间价态,重费米子行为

5.7.4.1 居间价态

价的涨落现象发生在那些稀土化合物中,它们的 4f 能级靠近费米能导致电荷的组态(价)的不稳定从而磁矩的不稳定性。对 Ce,E_{4f}和 E_F 彼此比 Kondo 效应的更靠近,并且 $|E_{4f}-E_F|$必须小于虚束缚态的宽度 W。于是价态在 3+和 4+的居间价态。在 Ce^{4+}中,4f 壳层是空的从而是非磁的。如前面两节那样,这里说明 Ce 基化合物的这些性质,即 CeSn,它是居间价态体系的原型。使得我们能识别这样的体系呈现居间价的主要特征是点阵参数(i)和磁化率(ii)。

(i) 如在图 5-56 中的插图中所示,RSn_3 化合物的单胞体积的立方根作为稀土 R^{3+}离子半径的函数在 Ce 出现反常:其数值小于相应的 3+价状态的值。4+价态有较小的体积,这一点阵特征是居间价态的第一个判据。

(ii) 显示在图 5-56 中的 $CeSn_3$ 的磁化率(Buschow 等,1979;Lawrence,1979;Beal-Monod 和 Lawrence,1980)是许多价态涨落材料的特征(Misawa,1986 和 1988):在高温它趋于遵从 Curie-Weiss 行为[$\chi=C/(T+T_{sf})$],在 $T_{Max}=m_1T_{sf}$附近呈现一宽的极大以及在低温它是一常数 $\chi_0=C/m_2T_{sf}$。这里 m_1 和 m_2 是数量级为 1 的常数。而 T_{sf}是所谓的自旋涨落温度。极大值的温度对应于能量为 $kT_{Max}\approx kT_{sf}$表征 3+和 4+状态间的能隙。在高温(即当 $T\gg T_{sf}$),由于随着热膨胀相联系的体积的增加,Ce 趋于变成 Ce^{3+}离子状态而磁化率变为这个状态的表征(Curie 常数对应于 Ce^{3+}的有效磁矩)。相反的,在低温时(即当 $T\ll T_{sf}$),Ce 趋于一非磁的状态(接近于 Ce^{4+}态),导致一常数的磁化率。

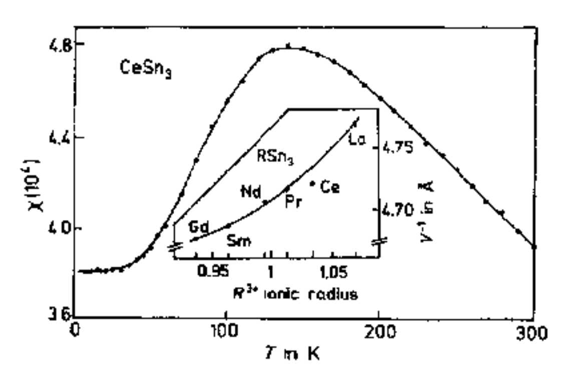


图 5-56 $CeSn_3$ 中 χ 对 T 的关系,插图显示在 RSn_3 (R=稀土)中单胞体积的立方根对 R^{3+}离子半径的

• p. 424 •

注意,在 T_{sf}附近由于强的电荷涨落从而自旋涨落特性,许多物理性质诸如电阻率、热容、热膨胀,弹性常数等的温度关系都观察到大的反常。也注意由于 Ce 的体积和它的离子半径间的强的关联(电-声子耦合),也观察到巨大的压力效应(见 5.8 节)。所有这些热力学性质在费米液体理论中很好的分析过。在该理论中,考虑了电荷涨落,从而自旋的涨落。

当 4f 能量足够高时,4f 电子是如此局域化,使 Ce 不再是磁性的。可能被观察到的最大的价态或者是 4+(点阵参数分析),或靠近 3.3+(光谱技术)取决于所用的实验方法。例如在 $CeRh_3$ 和 $CeNi_5$ 中,看到了这种情况。

评述论文：Lawrence 等(1981)，Flouquet 等(1982)，Wohlleben 等(1985)。

5.7.4.2　重费米子

众所周知，金属的低温比热可以写成：$C=\gamma T+\beta T^3$，其中 γ 是表征电子的贡献的系数。这个系数与在费米能级处的态密度成正比[$\gamma=\pi^2k^2n(E_F)/3$]，而在自由电子的情形，简化为 $\gamma=Am$，其中 A 是常数而 m 为电子质量。

在大量的 Ce 基金属间化合物中(同样 U 基金属间化合物中，见 5.7.5 节)；在低温下，γ 与温度有强的依赖关系，并趋于一比通常对自由电子所预期的，例如金属 Cu 或 Zn 中所观察到的数值($\approx$0.6mJ·mol^{-1}·K^{-2})大二到三个数量级的数值。特别在 $CeAl_3$(Andres 等人，1975)和 $CeCu_6$(Fujita 等人，1985)中，γ 值在低于 1K 下观察到大到为 1620 和 1300mJ·mol^{-1}·K^{-2}。此外，这些物质的磁化率在低到 20K 温度以下仍随温度连续变化，其数值也比在正常金属中在这温区中看到的与温度无关的泡利磁化率要大二个或更多的数量级。于是，这意味着一个大的 $n(E_F)$ 值，这也与 4f 和费米能很靠近的能带结构相符，在那里，大的数值来自于在费米能级处 4f 对态密度的贡献。换句话说，由于被 Ce 原子的巨大的散射，传导电子远不是自由电子。利用类似 f 自由电子同样的图像，导致我们考虑一比真正的电子质量 m 大得多的有效质量 m^*。由于电子是费米子，它们称之为重费米子。具有最大的有效质量的重费米子一般在 Kondo 点阵和居间价态之间的边界处的体系中发现。这个新一类材料代表了对一般多体问题更好的知识的鞭策。诸如在某些这种材料中在低温出现超导电性并且似乎是非常规的。

推荐进一步阅读的有关 Kondo 点阵和重费米子的一些论文和评述文章是：Fisk 等(1988)，Fulde(1988)，Steglich(1985)，Stewart(1984)，Varma(1985)。

·p.425·

5.7.5　5f 磁性

在本节中专注于局域磁矩的不稳定性，有必要提起锕化合物，其特征为 5f 壳层的填充。的确，由于 5f 轨道在空间上比 4f 轨道扩展得多，锕基的金属间化合物表现出它的磁性处于局域和巡游性之间的边界处。由于这个理由，这些材料的磁性呈现出大规模的异常，并且仍然没有很好地了解。因而从事于研究这个问题的人在最近几年大大的增加了。在这些材料中铀基系统是特别有意思。特别是，它们中的有些表现出类似于 Ce 中看到的行为，它们也是重费米子系统中的最好的例子。5f 为基的金属间化合物的大多数特征行为之一如下：那些最近邻 U 原子间的距离相对大的化合物表现出磁性很类似于那些正常的稀土，特别是观察到一大的轨道的贡献。相反地，在那些这一距离小于一个估计为 3.5 Å 的临界距离的化合物，表现出泡利顺磁性行为，于是 5f 电子是相当退局域化的。最后，在那些 U-U 距离接近临界距离的物质中，5f 壳层的不稳定性给出在上面 Ce 的化合物的情形中所描述过的异常的磁性。

关于锕基金属间化合物的评述文章：Sechovsky 等(1988)。

有关 5.6 节的相关资料：磁性，卷 5，Suhl(1973)，Hurd(1975)；重费米子理论和价态涨落，Steglich(1985)。

5.8 无序体系

5.8.1 自旋玻璃

自旋玻璃是由于一些冻结的结构无序引起的，磁矩间的互作用是彼此互相“冲突”的磁性体系。这种冲突来自于出现负的相互作用并导致阻挫，亦即对于磁矩组态，其中这些互作用是不适合的（图 5-57），因此，在这些结构无序的系统中，没有经典的长程磁有序（铁磁性的或反铁磁性类型）可以是稳定的。然而当温度降低时，这些系统表现出一冻结（或自旋玻璃）的转变到一类新型的有序状态（自旋玻璃态），其中自旋指向无规则的方向。除了大量的实验和理论工作之外，关于自旋玻璃转变的性质，及自旋玻璃态仍是有争论的。自旋玻璃在固体物理中仍是一困难的问题，特别是因为它们的性质相当的普适。确实，在大量的自旋间有互相竞争的互作用的不同系统中都观察到：在晶态金属（例如 Fe_xAu_{1-x}）和绝缘体（例如 $Eu_xSr_{1-x}S$）以及在非晶态中（例如 Gd_xAl_{1-x}）。在金属中，互作用是在 5.6.2 节中讨论过的间接的 RKKY 作用，这个作用作为原子间距的函数的振荡特性及结构无序给出了这一阻挫。

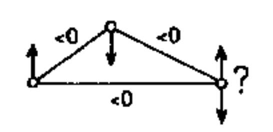


图 5-57 磁性互作用阻挫的示意图。假设在三个原子间的互作用是负的，若 m_1 和 m_2 是反平行的，m_3 没有一个方向可以同时适合 J_{13} 和 J_{23} 的互作用

• p. 426 •

没有唯一的实验，但有几个特征用来论证一材料是自旋玻璃。主要特征如下：

(i) 在小的外场中，磁化的温度关系如在图 5-58 所示意，并在冻结温度 T_f 以下，在零场冷却和非零场冷却的行为有很大的不同；

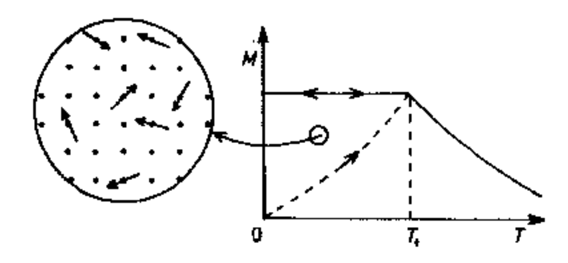


图 5-58 在一小的外场中测量的自旋玻璃的磁化的温度关系，虚线表示在零场冷却后的关系

(ii) T_f 以下，磁化强度与磁场的关系强烈的与它的磁化历史有关；

(iii) 在低磁场中交流磁化率有一峰；

(iv) 中子衍射花样没有显示任何布拉格峰，这意味着当 $T \leqslant T_f$ 时自旋冻结伴随着没有周期性的长程序。

这个题目依旧是很新的，为了强调它的各个方面并显示出在基础研究中的重要性，它需要更多的篇幅。确实，在统计力学中它给出了一巨大的冲击，并可以用来了解十分不同的科学领域中的无序现象。

评述文章：Binder 和 Young（1986）。

专著：Maletta 和 Zinn（1989）；Rammal 和 Souletie（1982）。

5.8.2 非晶态金属合金

非晶态合金可以分为两个主要的类型:(i)--3d 金属(Fe,Co,Ni)和类金属(B,C,N,P,Si…)的金属玻璃,后者使得可以获得非晶态;(ii)稀土过渡金属合金,注意到似乎非晶态的纯金属,至少在室温下是不稳定的。有两个方面对这些材料感兴趣,首先它们在技术上有重要的应用,例如在电子和能源领域的磁性器件(metglasses)以及记录器件的构件(稀土过渡金属)。这些材料在基础研究中亦是非常有趣的,因为它失去了周期性和确定的对称性。像对晶态那样,我们可以区分巡游的和局域的磁性。

5.8.2.1 非晶合金中的巡游电子磁性

在这里我们考虑铁磁性材料的情形。结构无序几乎不影响平均磁矩的数值。此外,部分地由于存在短程序,基本上仍保持能带的概念,但是和同样组分的晶态的相比,由于在非晶态的态密度较小,将较接近于自由离子的极限因而稍有改变。在 metglasses 中,其结果是 Stoner 因子 $Un(E_F)$ 有一降低,从而使磁矩与晶态相比稍有减少。

· p.427 ·

非晶态合金对研究 3d 磁性的出现也是特别有用的,尤其是在可以得到与晶态相比拟的稀土-过渡金属合金中。例如,让我们来看 Y-Ni 系(Gignoux 等,1982)。在晶态,Y 和 Ni 形成有限数目的化合物,如在 5.10 节开始时所描述的那样。与之相反,在非晶态,可以研究组分连续变化的合金。如在 5.10 节中所讨论的那样,预期随着 Ni 的浓度降低,Ni 的磁矩减小。在富 Ni 的非晶合金中,这一减小要比晶态中快,然而相反地,在非晶合金中,在较大的 Y 含量时,Ni 的磁矩消失(见图 5-65)这被归因于环境效应,在晶态时,Ni 磁矩的降低它是主要的。在 Ni 含量大于 78%的非晶合金中,虽然 Ni 的磁矩并非总是小的,很弱巡游铁磁性模型很好地用来描述磁性。当 Ni 的浓度稍小于铁磁性的临界浓度时,在低温下观察到在强的泡利顺磁母体中的磁化团簇。这样的性质来自于环境的差异,产生铁磁性的条件被局域地满足。

5.8.2.2 非晶合金中的局域磁矩

像晶态稀土合金和金属自旋玻璃,在这类非晶合金中的磁相互作用是 RKKY 型的,亦即长程并随距离振荡的,但是由于在入射和散射的传导电子的电子波间的强的非相干干涉,它们是衰减的。像在自旋玻璃中那样,这一作用导致阻挫效应。此外,由于磁性原子周围对称性很低,单离子各向异性是单轴的,并在材料中无规则地分布。这种由晶场效应来的各向异性在稀土为基的非晶合金中是占主导的。

磁性和磁结构主要取决于交换作用和各向异性间的平衡。虽然与晶态的相比,对非晶合金,实验得到的讯息要少得多,提出了(Coey 和 Readman,1976;Coey 等,1976)有关不同的可能的磁排列的分类并示意在图 5-59 中。

(a) 铁磁性是能在非周期性固体中存在的最简单的设想的有序。

(b) 反铁磁性是比较难设想,因为没有一明显的方法来定义取平行的磁化的两个子格子,除非存在有两种磁性原子。一个无规的反铁磁排列称为 speromagnetism:磁矩的方向是各向同性地分布。这结构与顺磁性的区别在于磁矩并不随时间涨落。

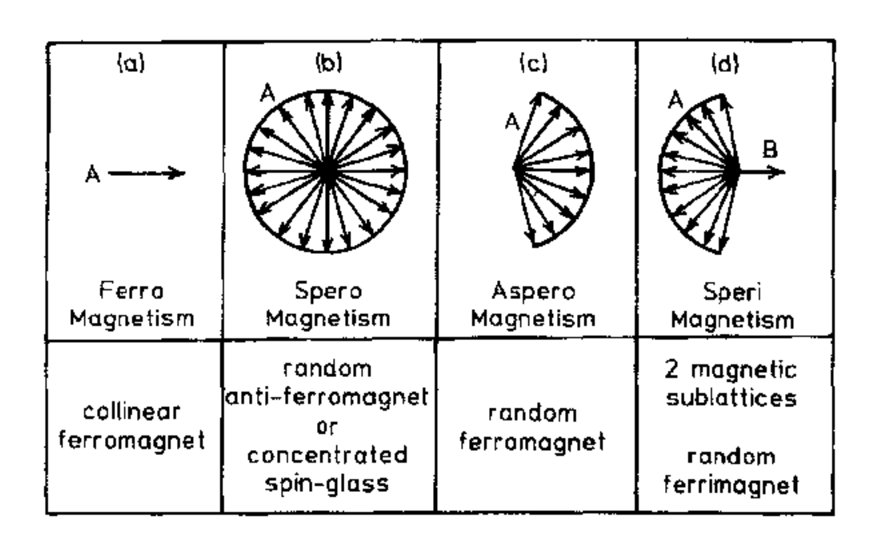


图 5-59 对非晶合金的可能的自旋结构示意图。(a)铁磁性;(b)speromagnetism;(c)asperomagnetism;(d)sperimagnetism。当 A 和 B 原子分别受一强的和弱磁晶各向异性作用时

(c) 在 asperomagnetism 结构中,磁矩方向是各向异性的分布的,导致一自发磁化。asperomagnetic 结构的来源有二:(i) 它可以发生在一个各向异性很小的系统中,其中正的和负的互作用相互竞争,但正的作用略占优势,这个与自旋玻璃相似的情形是 GdAg 和 $Y_{1-x}Fe_x$非晶合金;(ii) 阻挫是由于正的交换作用和无规的各向异性场之间的竞争的结果,在这情形中,也用无规铁磁体的术语。这种情形就是在 $Dy_{21}Ni_{79}$中所出现的,这里 Ni 是无磁的。

• p. 428 •

(d) 大多非晶合金像稀土-3d 过渡金属合金,含有两种磁性原子。因此我们有 sperimagnetism,它相当于无规的亚铁磁体。在都带有磁矩的含稀土和 3d 过渡金属的非晶合金中,这类情形是一般碰到的。最佳例子之一是非晶 $Dy_{23}Co_{77}$,这里像在所有的稀土-3d 的晶态或非晶合金中那样,稀土的自旋和 3d 原子的是反铁磁性耦合着。弱的 Co 的各向异性及正的 Co-Co 互作用占主导,导致它们的磁矩是共线的排列。由于强的各向异性,Dy 的磁矩在半球内,这样的散射结果,使 Dy 的磁化反平行于 Co 的磁矩。值得注意的是,像在一亚铁磁体中那样,在 230K 观察到抵消温度。

有关非晶金属合金的专著:Chappert(1982)。

5.8.2.3 无规各向异性体系

这个题目涉及上面所述的 asperomagnetic 系统。直到 1973 基于平均场近似的理论预言这样的磁结构,其行为很接近于晶态铁磁体(在 T_C 处起始磁化率发散,而在这温度以下出现自发磁化)(Harris 等,1973)。除了在低场下观察到一些少数的偏离,这样的特性由磁测量所确认。最近,理论(Imry 等,1975;Jayaprakash 和 Kirkpatrick,1980)和实验(von Molnar 等,1982)的工作确实显示在这一系统中,没有长程磁有序,亦即没有自发磁化。确实,在低温和低场下,邻近的磁矩和交换作用完全趋于平行,但每个磁矩被迫趋于它的各向异性方向。折中的办法是局域地磁矩指向同一半球。这样的区域的空间广度取决于无

规各向异性和交换能的特性常数的比值 D/J。宏观地我们可以预测，在没有外场时不存在自发磁化，因为在某些区域，磁矩指向一给定的半球，但在另一区域，它们指向不同的方向。这一领域的研究仍是特别活跃，并仍留有问题：低温相的对称性是怎样的？这个对称性是否依赖于空间广度？无规各向异性怎样改变顺磁-铁磁相变的性质？注意这些问题亦与非磁离子稀释的铁磁合金晶体有关。如果化学无序足够地大，就会感生一无规的局域各向异性。

• p. 429 •

5.8.2.3 节的综述文章：Barbara 等(1984,1990)；Chudnovsky(1988)。

5.9 磁 弹 性

5.9.1 引言

所有磁性系统都呈现出磁弹性性质。这意思是外加应力于磁性材料会对磁性有扰动，反之外加磁场会扰乱弹性。最明显的，也是研究表明磁性与弹性间存在着耦合最多的是磁致伸缩，亦即由于形成一磁状态，或磁状态的任何变化而感生的晶格畸变。强迫的和自发磁致伸缩通常是用分别由场感生和在零场中观察到的晶格畸变来区别。显然两者都和温度有关。另一种研究磁弹性效应的方法是测量由应力(压强或力)感生的磁性的变化(磁化强度，有序化温度等)。磁弹性相互作用也常通过诸如弹性常数的场和温度依赖关系的弹性动力学来研究。

磁弹性能和磁化(方向和幅度)，应变的分量及作为材料特征的磁弹性系数有关。这能量与弹性能的竞争导致晶格的平衡位置。通常用来描述磁致伸缩的这些参数依赖于弹性和磁弹性系数。像对磁晶各向异性那样，这些磁致伸缩常数的数目，因对称性降低而增大。对最简单的立方对称的情形，与在 $\boldsymbol{D}$ 方向磁化的一个铁磁体相联系的 $\boldsymbol{D}'$ 方向的相对长度变化 $\delta l/l$ 在经典的描绘中可写成：

$$\begin{aligned}\frac{\delta l}{l} = & \frac{3}{2}\lambda_{100}(\alpha_1^2\alpha'^2_1 + \alpha_2^2\alpha'^2_2 + \alpha_3^2\alpha'^2_3 - 1/3) + \\ & + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha'_1\alpha_2\alpha'_2 + \alpha_2\alpha'_2\alpha_3\alpha'_3 + \\ & + \alpha_3\alpha'_3\alpha_1\alpha'_1)\end{aligned} \tag{5-83}$$

其中 α_i 和 α'_i 分别是 $\boldsymbol{D}$ 和 $\boldsymbol{D}'$ 与[100]，[010]和[001]方向间的夹角的余弦；而 λ_{100} 和 λ_{111} 是分别沿着立方体的顶和主对角方向的磁致伸缩常数。

• p. 430 •

在前面描述过的所有类型的磁性中，这些效应表现出不同的程度。它们被广泛地研究，尤其是有正常稀土的体系，对它们可以定量地应用模型，而在磁不稳定性的情形，其效应是非常大。在本节中我们按一些例子简短地讨论磁致伸缩的不同的物理起源。此外，我们限于微观的方面，与存在磁畴相联系的宏观方面将在最后一节中讨论。

5.9.2 交换能与原子间距的依赖性

交换作用的符号和大小与磁性原子间距离有关。对 3d 元素，这对应于 Slater-Neel 曲线(图 5-7)，而对稀土为基的金属间化合物，与 RKKY 函数对应。应变与这些两离子效应

相联系的主要是依赖于磁矩大小而不是它的方向。在铁磁体中，当磁致伸缩常数足够大时，磁弹性效应可以使有序化温度升高，这是一级的(不连续及磁化强度及点阵参数等的温度关系有滞后)。这些效应在存在有负的互作用而导致磁排列的阻挫，亦即这些互作用不能都合适的化合物，这特别的大。正如我们可以从 Slater-Neel 曲线上预期的，在 Fe 和特别是有 Mn 中有负互作用存在的化合物中的情形。确实，在这一范畴中发现的磁弹性效应的例子中，值得提出 R_2Fe_{17}和 RMn_2(R＝稀土)化合物。

5.9.3 晶场效应

考察写在式(5-41)中的晶场效应 Hamiltonian，应变效应可以通过把描述环境特征的参数 A_l^m 与应变有关的办法引进来。因为这些效应是涉及每个磁性离子与它的环境间的互作用，我们称之为单离子效应。一阶磁弹性效应与这些参数对应变的微商有关导致在 Hamiltonian 中有应变与二阶 Stevens 算符相耦合的附加的项。这一耦合给出各向同性和各向异性的畸变。后者有磁对称性，并是占优势的。像磁性那样，基于局域的 4f 离子的模型和平均场近似，对给出实验结果的定量解释是十分合适的。

物理上，来自晶场效应的磁弹性效应是与 4f 电子的空间分布的畸变相联系的；主要效应来自由二阶 Stevens 算符表征的四极矩项。一般在有序化温度观察到的效应最大，因为四极矩项的出现或改变是与磁矩的出现相联系的。在图 5-60 中一非常简单的例子可以说明这些。让我们考虑立方对称的铁磁晶体，这里效应是特别大，因为在顺磁态没有四极矩项(除了在极少数情形中两个离子的四极作用大于磁性作用之外)。在 T_C 以上，磁离子呈现的是立方对称。因在这对称性中，与各晶场能级相联系的 4f 轨道对应 4f 电子的立方对称分布。若其四次轴是易磁化方向，在 T_C 以下其磁对称是四方的。由这对称性引入的二阶晶场项给出基态的 4f 电子的分布已不再是立方对称的。假设例如是一个伸长的形状，我们看到一沿[001]伸长和沿[100]和[010]压缩的点阵。也可能观察到相反的情形，取决于磁弹性常数 λ_{100}的符号。

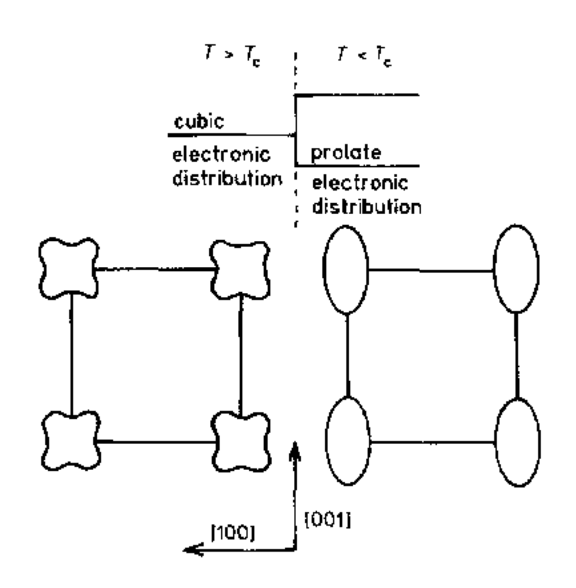


图 5-60　当一立方铁磁体冷到其 Curie 温度之下时发生的自发畸变的示意图

• p. 431 •

评论文章：Morin 和 Schmitt(1989)。

5.9.4 巡游电子的紧缩

在磁性的巡游电子模型中，自旋极化使能带劈裂，并使动能增加（在 Stoner 模型中，对小的磁矩，这一动能的增加与在费米能级处的态密度成反比）。当动能的消耗被交换能的增益超过平衡时系统就磁有序化。于是就产生一排斥力，因为系统由于磁有序而趋于通过晶格膨胀来降低动能的增加（Janak 和 Williams）。确实，这一点阵膨胀导致带宽的减少，从而 $n(E_F)$ 有一增加。在更普遍的图像中，d 态的特征从能带底的低动能（成键的）连续地变到带顶的高动能（反键的）（见 5.2.2 节），当主自旋的带的能量降低，电子从少数自旋带转移到主自旋带，这总是导致电子转移到较高的动能（成键弱的）轨道，从而为了要减少这个能量有一排斥（这个效应类似于在气体中所遇到的通过增加体积来减少压力从而减少动能）。

虽然这一讨论基于铁磁有序，它也可用于随空间变化的有序，诸如简单的反铁磁体或正弦波调制结构。就可以用局域态密度来考虑的范围内，磁有序仍导致排斥。因为这个效应与怎样的能带能量较低无关。因而在巡游模型中，对所有的磁排列，磁有序伴随有一排斥力。

这些效应在靠近发生 3d 磁性，像那些呈现巡游电子变磁性的系统中，一般更为显著。特别是在 RCo_2 化合物（R＝稀土），存在这类行为对 R＝Dy，Ho 和 Er 中，在 T_C 处一级相变负责。在这个温度与磁化的不连续相连带的大的热膨胀的反常，相应于在温度降低一些时单胞体积有一不连续的跳跃（$dv/v \approx 4\times10^{-3}$）（Lee 等，1976；Minakata 等，1976；Inoue 和 Shimizu，1982）。

• p. 432 •

巡游电子紧缩的评述文章：Wasserman(1989)。

5.9.5 4f 不稳定性

如在前面所看到的某些稀土中，4f 电子的退局域化导致电子的和磁的不稳定性。当稀土离子呈现出它们的离子半径有大的变化并伴以离化状态的变化时，在这些化合物中价的涨落效应感生剧烈的应变效应。在电荷及伴随的自旋涨落最大的温度范围内，观察到大的磁致伸缩及弹性常数的软化。此外，在某些化合物中，观察到压力或温度感生在两个价态间的一级相变，高价态对应于磁性小的较小的体积（图 5-61 和图 5-62）。这给出了像分别在图 5-61 和图 5-62 的插图中所显示的，对纯 Ce（见 Koskenmaki 和 Gschneider 的评论，1978）和 CeNi（Gignoux 等，1987）那样的压力-温度相图。在纯 Ce 中体积最大的立方 γ 相对应于接近 3^+ 的价态，体积小的 α 相亦是立方的，价态接近 4^+，亦即没有 4f 磁性。巨大的相对体积变化约为 15%左右。除这些静态的方面之外，在自旋（及电荷）涨落的温度 T_d 附近，动态效应也是异常大的。通过电子-点阵（电子-声子）耦合，这些电子涨落可以引起在这一温度区间中弹性常数有一大的减少（软化）（Gignoux 等，1985；Bömken 等，1987）。

有关 5.9.5 节的评述文章：Lüthi(1985)；Luthi 和 Yoshizawa(1987)。

有关 5.9 节的评述文章：Lines(1979)。

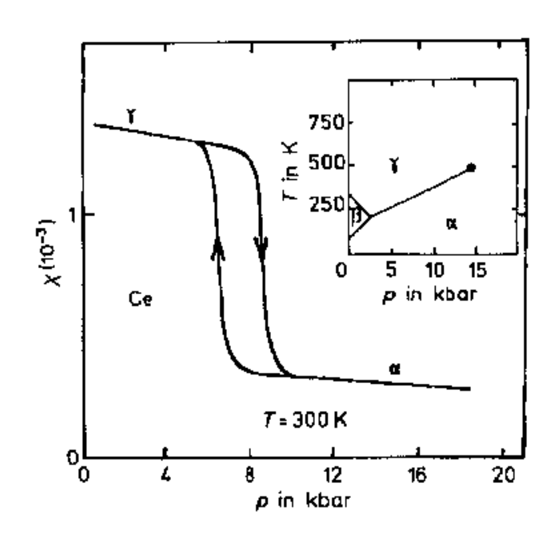


图 5-61　在 300K 时纯 Ce 的磁化率压力关系(MacPherson 等,1971)。插图显示相应的压力-温度相图

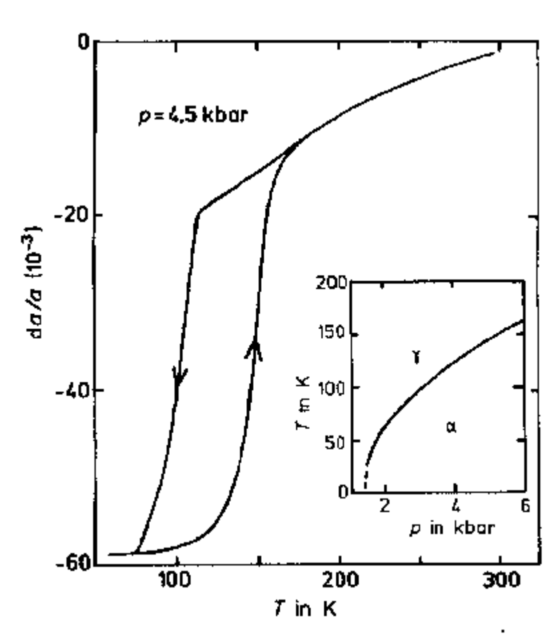


图 5-62　在 4.5kbar 时正交的 CeNi 化合物的点阵参数的相对热变化的温度依赖关系。
插图显示相应的压力-温度相图(Gignoux 等,1987)

· p. 433 ·

5.10　稀土和 d 过渡元素或 s,p 元素的合金的磁性

5.10.1　引言

所谓稀土-过渡金属合金,我们一般考虑含稀土 R(在表 5-7 中用黑线框的元素)和元素 M 的合金,M 是在表 5-7 中用双线框着的元素之一。后者大多数是 3d,4d 或 5d 属元素,但在周期表的右边的另一些元素例如 Al,Ga 等亦包括在这个范畴内。在最近 20 年来

研究主要集中在二元体系。但在同时，从事于研究三元甚至四元合金的逐渐增加；额外的元素通常是 B，C，Si 和 Ge。

表 5-7 元素 R 和 M 为基的金属间化合物，像在周期表中的元素所报道的具有不同的负电性及原子半径

											Al	
											1.61	
											1.82	
3d				Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
负电性 ty				1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	
原子半径 ls				1.85	1.79	1.72	1.67	1.62	1.57	1.53	1.81	
4d	Y					Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
	1.22					2.2	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96
	2.28					1.89	1.83	1.79	1.75	1.71	2.00	1.72
5d	La						Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
	1.10						2.20	2.28	2.54	2.0	2.04	2.33
	2.74						1.87	1.83	1.79	1.76	2.08	2.81

4f	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.20	1.2	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27
	2.70	2.67	2.64	2.62	2.59	2.56	2.54	2.51	2.48	2.47	2.45	2.42	2.40	2.25

对研究磁性的广泛的问题，这些合金形成杰出的工具。诸如 4f 局域磁性，4f 磁性不稳定性和 3d 磁性。此外，正如我们将要看到的，这些材料中的某一些，在技术应用上是十分重要的。

正如在表 5-7 中所显示的，R 和 M 元素的特点是负电性差别大，及原子半径差别大。因此，正如在图 5-63 中所示的 Dy-Ni 相图所说明的，存在着大量的、完全确定的、具有不同晶体结构的化合物（没有固溶体）。这导致研究两个主要磁性元素族即 3d 和 4f 元素的极大的可能性。的确，对给定的 R 和 M 元素，改变其组分导致改变：

(i) 能带结构从而在磁性离子间的交换作用及 3d 磁矩的数值。

(ii) 晶体结构及相应的各向异性。

此外，对一给定的组分，对一种或几种 M 元素，通常对整个 R 元素系列都具有相同的晶体结构。例如在六角 RM_5 情形。M＝Co，Ni，Cu，Zn。因而有可能研究：

(i) 各向异性效应（Gd 的 $L=0$ 是各向同性的，但其它稀土 $L\neq 0$ 是各向异性的）。

(ii) 易磁化方向变化。

(iii) R 的磁矩变化。

在本节中我们将用稀土-3d 化合物来说明对 R-M 为基的金属间化合物的意义。

• p. 435 •

一些评注：在锕系和上面讨论过的同样的 M 金属间也存在着许多金属间化合物。由于锕系核的不稳定，对 5f 系列的 Th，U，Np 和 Pu 的研究几乎被排除。此外，因为它们的放射性及毒性，仅有少数几个研究中心有制备和研究这些元素的化合物的装置。结果，虽然从事锕系为基的金属间化合物的数量在增加，这些材料的研究要比稀土的少得多。最

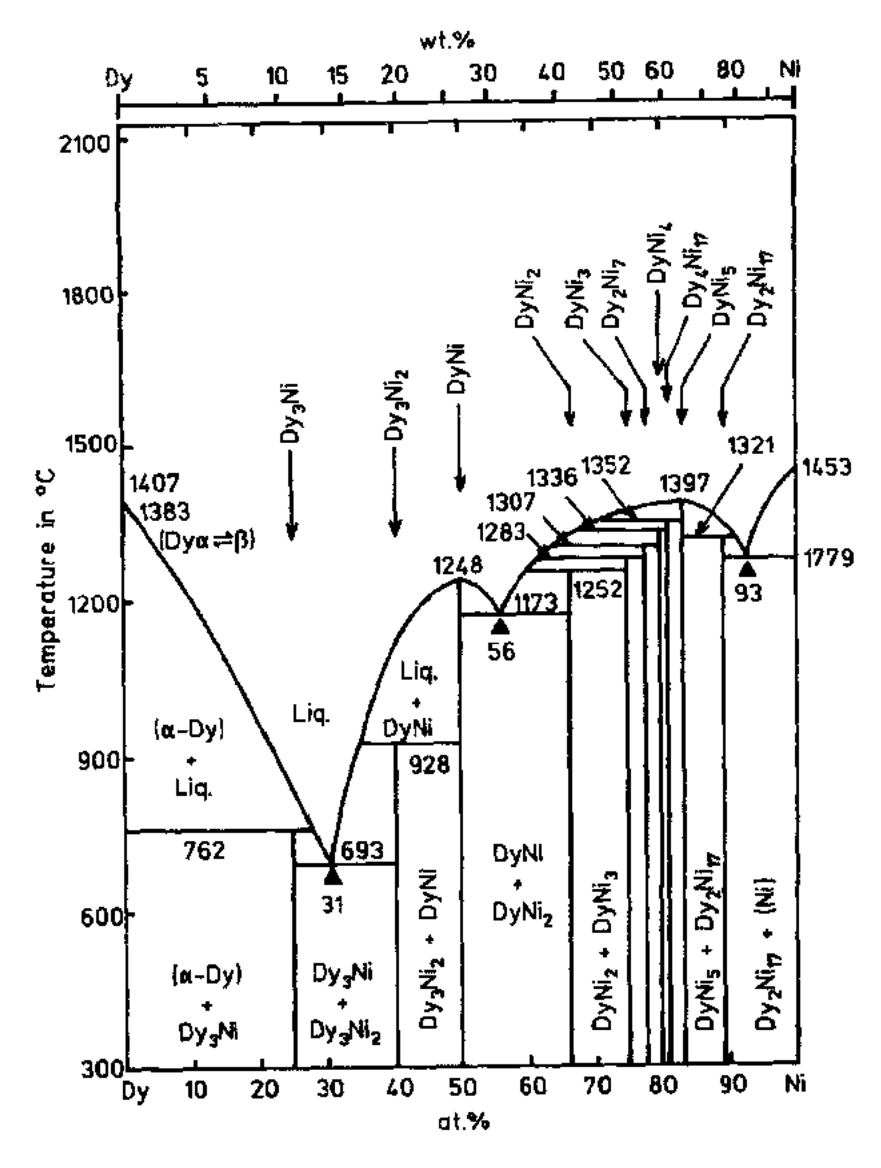


图 5-63　二元 Dy-Ni 系统的相图温度

后，对了解磁性的基础，尤其是对在诸如 5.7.5 节中所描述的不稳定性，它们是非常有趣的。但迄今它们还没有任何技术上的应用。鉴于所有这些原因，在本章中我们将不讨论这些锕系金属间化合物的磁性。

有关锕系基的金属间化合物的评论文章：Brodsky（1978）；Sechovsky 和 Havela（1988）。

5.10.2　稀土-3d 合金的能带结构

当形成这些合金时，我们面临 3d 带和 5d(镧)或 4d(钇)带的组合，后两者有较高的能量。在图 5-64 中简略地示意表示出 R 和 M 金属在合金前后的态密度。组分间的负电性的差异导致 4d(或 5d)电子向未满的 3d 带的转移。因为由这些电子屏蔽的核势的变化(对 3d 是减少对 4d 或 5d 是增加)，这两个 d 带拉近了，导致 3d-4d(或 3d-5d)在 3d 带顶和 4d

(或 5d)带底的杂化态(Cyrot 和 Lavagna,1979;Shimizu 等,1984)。化合物的费米能级常处于这一区域,这里的态密度 $n(E)$变化很大(图 5-64)。从纯 3d 金属开始,逐渐引入稀土导致 3d 带的填充,从而费米能的增加及费米能的态密度 $n(E_F)$的减低。这个过程使 3d 磁性减弱,对一给定的浓度范围,合金接近 Stoner 判据$[Un(E_F)>1]$的条件将被满足,就能观察到磁的不稳定性。其行为强烈地依赖于 E_F 附近 $n(E)$的精细结构,这对于 Co 和 Ni 的情形特别真实,如同在图 5-65 中所说明的,图中显示了在 Y-Co,Gd-Co 和 Y-Ni 化合物中 3d 磁矩作为 R 含量的函数的变化。发生 3d 磁性的临界浓度对 Co 和 Ni 分别对应于 RCo_2 和 RNi_5(RCo_2 化合物的性质在 5.10.4 节中描述)。要指明的,因为能带结构随着 R 和 M 元素的相对量而变化,在某些情形费米能可以很靠近 4f 能级导致 4f 磁性的不稳定。在下一节中我们举三个十分不同的情形:(i)R 量很小的化合物,在其中很好地建立起 3d 磁性;(ii)靠近发生 3d 磁性处的化合物;(iii)显示 4f 不稳定的化合物。

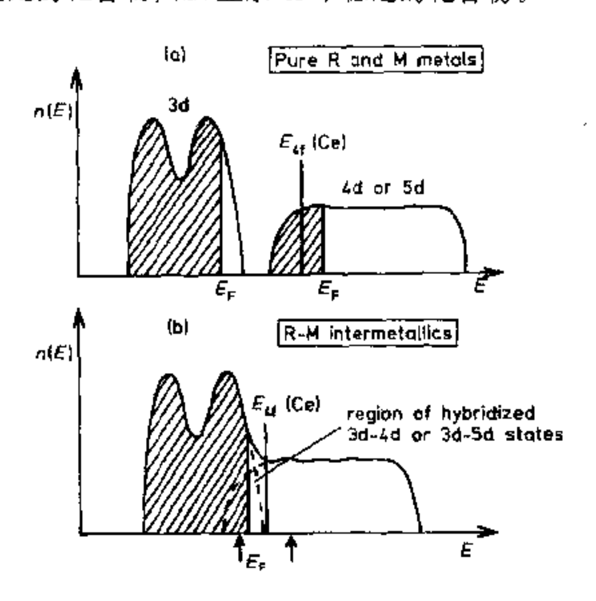


图 5-64 (a)纯 3d-M 和 4f-R 金属的态密度;(b)在 R-M 化合物中的态密度示意。对 R=Ce,4f 能级亦标在图内。按组分箭头指示 E_F 的范围

• p. 436 •

5.10.3 4f 和 3d 对磁性的贡献可相比时的化合物

这类情况的最好的例子是在六角的 RCo_5 化合物中找到。这些化合物的主要特征如下:

(i) Co 的磁矩接近其最大值,亦即纯 Co 金属的数值(图 5-65)。

(ii) 由于强的 Co-Co 交换作用。Curie 温度是高的($T_C>950$K)。

(iii) 像在表 5-5 中所示的,对 YCo_5 3d 元素各向异性特别的大(比纯 Co 大一个数量级),并且易磁化轴为 ***c*** 轴。这个各向异性的起源已在 5.5.6 节中讨论过。

(iv) 如在表 5-6 中所示的,晶场效应导致稀土的强的各向异性,且对 $\alpha_J>0$(R=Sm,Er,Tm)的稀土,***c*** 轴为易磁化方向,而对 $\alpha_J<0$ 的离子(R=Pr,Nd,Tb,Dy,Ho),***c*** 轴为难磁化方向。

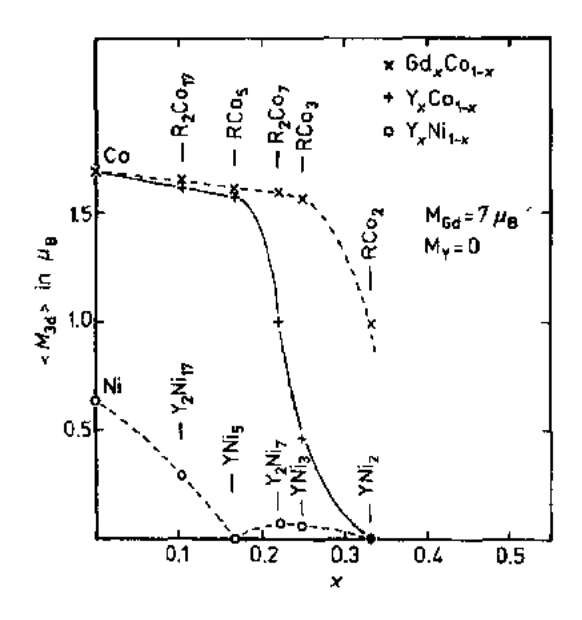


图 5-65　在某些 R-M 二元化合物中作为 R 金属的函数，3d 磁矩的平均值

(v) 在所有稀土-3d 金属间化合物情形中，R-Co 的交换作用(比 Co-Co 互作用小一个数量级)有利于 Co 和 R 的自旋反平行的耦合。因而对轻稀土，$\boldsymbol{m}_R \propto \boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S}$(R=Pr，Nd，Sm)导致 R 和 Co 的磁矩是铁磁性的。因此对这些稀土的化合物是铁磁性的。相反的对于重稀土，$\boldsymbol{m}_R \propto \boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$，在 R 和 Co 磁矩间的耦合是反铁磁的，于是导致亚铁磁性。注意 R-R 交换作用仍比 R-Co 互作用小一个数量级，因而在分析这些 RCo_5 化合物的磁性时一般不用考虑。

记住这些情况，两个化合物即 $SmCo_5$ 和 $ThCo_5$ 值得更详细地介绍。

• p. 437 •

5.10.3.1　$SmCo_5$：一个具有显著本征的永磁性的材料

$SmCo_5$ 是这一系列中唯一的化合物，它同时具有(i)对 Sm 和 Co，$\boldsymbol{c}$ 轴是易磁化方向；(ii) Sm-Co 交换作用导致 $\boldsymbol{m}_{Sm}$和 $\boldsymbol{m}_{Co}$间铁磁的耦合。因而正如我们将在 5.11 节中要看到的，它满足给出一优越的永磁性的铁磁材料，亦即(i)由于 Co-Co 互作用，有一高的 Curie 温度；(ii)有一大的磁化强度；(iii)由于六角结构及 Sm 的大的各向异性而有一大的单轴各向异性。的确最好的永磁材料之一是从这化合物中得到的。为了说明这个化合物的磁性，在图 5-66 中显示了单晶 $SmCo_5$ 的低温磁化与磁场的关系。作为比较也报道了 YCo_5 单晶的同样的变化(Alameda 等，1981)。在垂直于六次轴的 12×10^6 A・m^{-1}外磁场中，$SmCo_5$ 的磁化远没有平行于该外场。在这情形外推的磁化-外场关系给出在 4.2K 约为 51×10^6A・m^{-1}的各向异性场，亦即几乎比 YCo_5 大 5 倍。

值得注意的是在 $Nd_2Fe_{14}B$ 为基的永磁体中存在着同样的特性，它是目前最好的永磁体。这一铁磁化合物的大的 Curie 温度来自 Fe-Fe 互作用。大的磁晶各向异性来源于 Nd 的晶场效应及由使四方结构稳定的少量 B 所产生的单轴性质。后一情况是很重要的，因为没有 R-Fe 二元化合物同时具有所有的性质。

建议进一步阅读：Strnat(1988)。

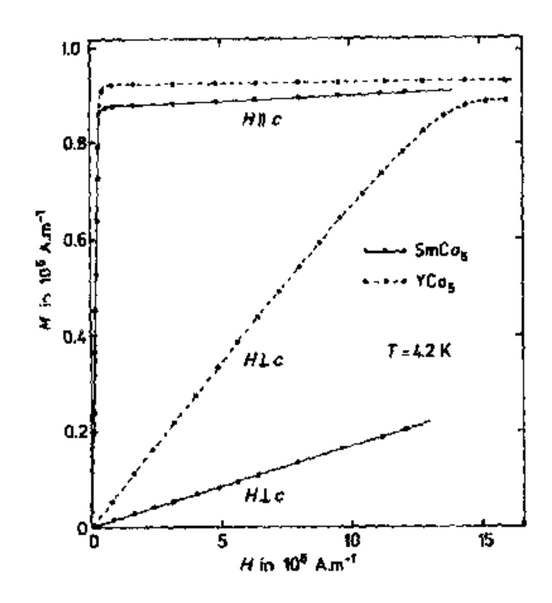


图 5-66 在 4.2K 对六角的 $SmCo_5$ 和 YCo_5 单晶测量的磁化与场的关系。虽然 Sm 的量小(比 Co 的少得多)而 Y 是无磁性的，YCo_5 的磁化强度稍比 $SmCo_5$ 大些。这是因 YCo_5 的密度比 $SmCo_5$ 的约大 3%

5.10.3.2 $TbCo_5$：一个具有复杂磁化过程的化合物

在这化合物中，Tb 的磁矩是和 Co 的磁矩反平行耦合的，并且在低温下，Tb 子格子的磁化强度略大于 Co 子格子的，因为 Co-Co 交换作用远大于 R-Co 的作用，Tb 子格子的磁化的强度变化要比 Co 子格子的快，这导致如图 5-67 中所示的在 110K 附近的抵消点温度 T_{Co}。此外，Tb 的强的各向异性使 Tb 的磁矩在与六次轴 **c** 轴垂直平面内，而 Co 的各向异性使 Co 的磁矩有利于沿着这 **c** 轴。但是 Tb-Co 互作用足够大到使它们的两个子格子磁矩保持共线的，至少在没有外场时是这样。在低温下，Tb 的各向异性超过 Co 的各向异性，所有的磁矩都与 **c** 轴垂直。在高温，由于 Tb 的各向异性减少得快(与 Tb 的磁化减少得较快有关)，而 Co 的各向异性变成为最大的。因而在 390K 到 440K 之间磁化逐渐转向六次轴，并随后直高到有序化温度(T_C=980K)一直保持在这轴上，如图 5-67 中所示(Lemaire，1966a)。在低于 T_C 的整个温度范围，磁化过程是复杂的。这是磁晶各向异性能和将 Tb 和 Co 的磁矩联系在一起的交换作用互相影响的结果。分析沿单晶的主对称轴的测量过程提供了确定交换作用和各向异性参数的有用的讯息。

• p. 438 •

在这阶段，提及 R_2Fe_{17} 和 R_2Co_{17} 是值得的，它们的晶体结构是从前面的化合物导出，但更复杂些。同样类型的各向异性和交换作用也导致复杂的磁化过程(特别是当磁矩是在垂直于六次轴的平面内时)，它在图 5-68 中对 Dy_2Co_{17} 化合物(Franse 等，1985)很好地作了说明(Franse 等，1988)。

5.10.4 3d 磁性的开始

从图 5-65 我们可看到 RCo_2 化合物是处于磁性开始的边缘。用前面描述过的集合电子变磁性特别好的给以说明(5.4.1.2 节和 5.4.2 节)。确实，当 R 是非磁的(R=Y，Lu)，

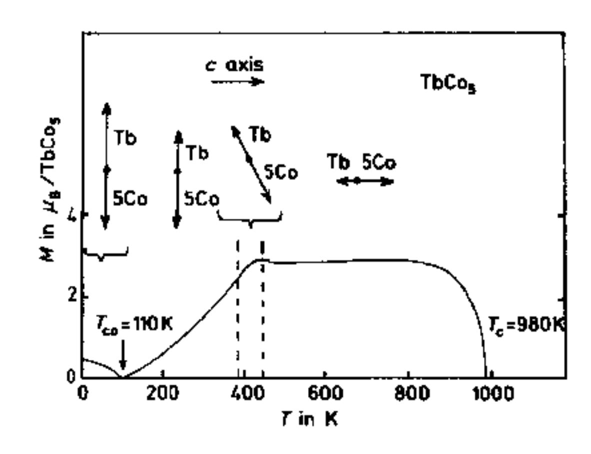


图 5-67 $TbCo_5$ 的自发磁化的温度变化示意。也显示了在三个特征温区的磁矩的组态

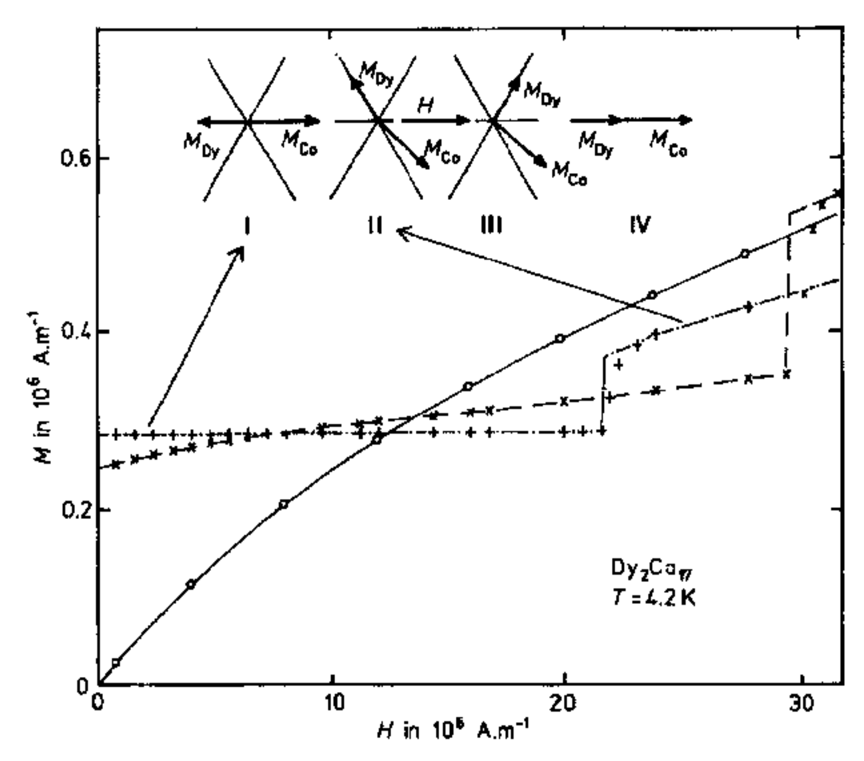


图 5-68 4.2K 时 Dy_2Co_{17} 单晶的磁化强度与磁场的关系，(○)[001]轴；(+)[100]轴；(×)[110]轴。不同的线代表计算的变化。图的上面部分显示了预示 Dy 和 Co 的磁化当外场沿在六角平面内的易磁化方向([100]轴)时显示的不同的组态。磁化沿这个方向跳跃相当于从组态 I 变到组态 II。没有感生组态 III 和 VI，因为它们要在比能达到的磁场大得多的场下才会发生

在任何温度这个化合物是泡利顺磁体，而当 R 是磁性的时，这化合物是亚铁磁或铁磁的，Co 带有接近 $1\mu_B$ 的磁矩(Lemarie，1966b)。然而在 YCo_2 和 $LuCo_2$ 中，没有直接观察到变磁性转变。因为临界场(≈100T)远大于最大的可得到的磁场(图 5-69)。这样的转变可能存在的线索是低温下，M 对 H 的曲线在 35T 附近给出正的曲率(Schinkel，1978)。由从 R-Co 互作用的平均场及磁性稀土获得了这个转变。用少量的 Al 代替 Co 改变能带结构，并导致临界场的降低，而使得可以直接观察到转变如在图 5-69 中所示(Sakakibara 等，1987)。

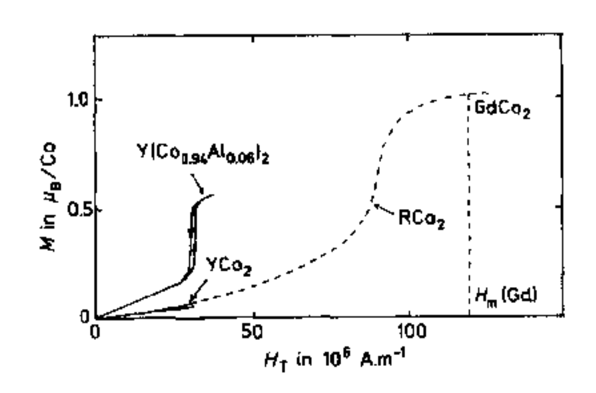


图 5-69　在 RCo_2 化合物中的巡游电子变磁性。H_T 表示作用在 Co 上的总的磁场，亦即外场加上来自稀土的分子场

集合电子变磁性在另外的 R-M 金属间化合物中观察到，其中 3d 金属接近开始发生磁性：$Ce(Co_xNi_{1-x})_5$，Y_2Ni_{17}(Gignoux 等，1980)和 $ThCo_5$(Givord 等，1979)。

• p. 439 •

在开始发生磁性附近，若满足铁磁性的 Stoner 判据，由于上自旋和向下自旋带间的劈裂很弱，3d 磁矩可以是非常小的。这个非常弱的巡游铁磁性的模型应用于 YNi_3 化合物的情形是很好的。

5.10.5　4f 不稳定性

在 Ce-M 合金中，通过改变组分可以改变费米能级和 4f 能级间的相对位置，因此可以观察到 5.7 节中所讨论过的多种多样的 Ce 的行为，包括 Kondo 效应，重费米子行为，居间价态及与此相关的 Ce 的非磁态(4+?)。Ce-Ni 系提供了这种多样性的典型的说明(Gignoux 和 Gomez-Sal，1985)。在 5-64 图中示意了这些合金的态密度。从纯 Ni 开始，由于填充了 3d 带费米能级逐渐地随 Ce 含量而增加。因此在最富 Ni 的化合物中，可预期 Ce 是最低磁性状态而在 Ce 和 Ni 的浓度相反处是最大的磁性状态。的确通过系列即(i)在最富 Ni 的 $CeNi_5$ 化合物中；(ii)在等原子的 CeNi 化合物中及(iii)在最富 Ce 的 Ce_7Ni_3 化合物中观察到十分不同的行为。

• p. 440 •

5.10.5.1　$CeNi_5$

六角化合物 $CeNi_5$ 在所有温区都是泡利顺磁体，它的差不多是各向同性的磁化率在 100K 附近显示出一很宽的极大(图 5-70)。对这磁化率的微观的分析给出的结论是 Ce 是非磁性的，外场感生的磁化来自 Ni，如在图 5-65 中所显示的那样，它靠近开始发生磁性。的确在 100K，在 $3.7\times10^5 A\cdot m^{-1}$外场中作的极化中子实验给在图 5-71 中所示的磁化密度的投影。在任何温度，观察到磁化仅局域于 Ni 原子，而在 Ce 原子处几乎没有贡献。这个结果是与磁化率是各向同性的相一致的(若 Ce 是磁性的，由于晶场效应，在这个单轴化合物中将观察到大的各向异性)，并且点阵参数对应于最小的可能的离子半径的状态(上面引的 Ce^{4+} 态是从这个分析推得的，但从光谱实验推得接近 3.3 价)。磁化率极大来源于自旋涨落，它是一个接近开始发生磁性的系统的特征；在这个化合物中磁性来自 Ni。

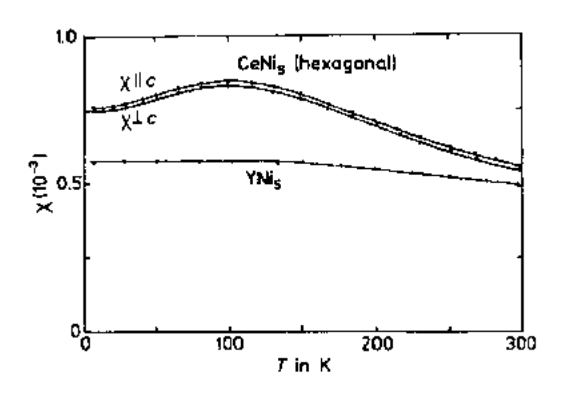


图 5-70 单晶六角化合物 $CeNi_5$ 的磁化率的温度变化。作为比较也报道了 YNi_5 的磁化率。$CeNi_5$ 的稍大一些的数值及一宽的极大来源于在这化合物中 Ni 比 YNi_5 中的更接近于它的开始发生磁性处

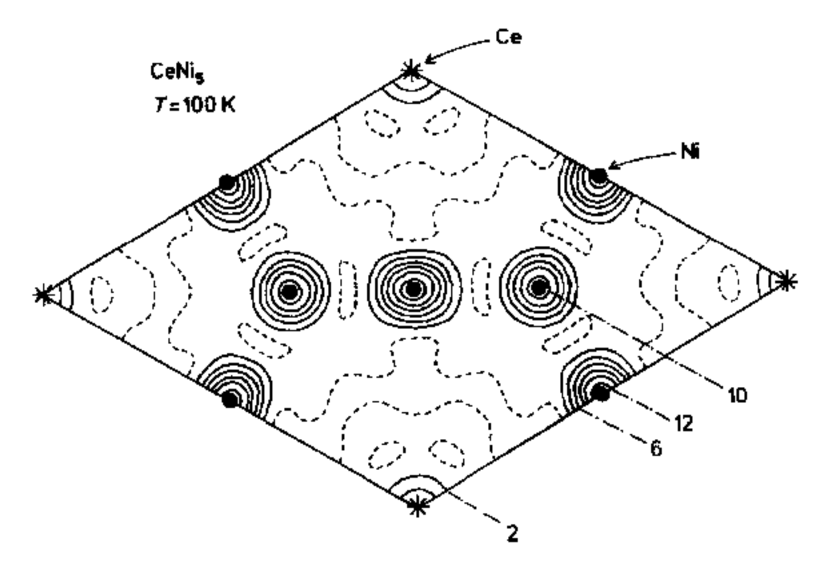


图 5-71 $CeNi_5$：在 100K 时由沿 c 轴加的 $3.7\times10^6A\cdot m^{-1}$ 的外磁场感生的磁性密度在六角平面内的投影。等密度回线按 $10^{-3}\mu_B Å^{-2}$ 计，虚线为密度为零的线

• p. 441 •

5.10.5.2 CeNi

像 $CeNi_5$ 那样，正交的 CeNi 化合物在所有温度都是泡利顺磁，并在 140K 附近其磁化率通过一极大，然而与 $CeNi_5$ 不同，这一磁化率是强的各向异性的，尤其是当外场沿正交的单胞的 c 轴时，这个极大更为明显(图 5-72)。磁化的微观起源也用极化中子衍射(图 5-73)研究过，与 $CeNi_5$ 相反，外场感生的磁化局域在 Ce 原子，而在 Ni 原子处没有观察到磁性密度。这个结果也由用 Ce 的晶场效应来分析高温磁化率非常合适而得到确认。点阵参数和热膨胀实验的分析，像 $CeSn_3$(见 5.7.4.1 节)那样，CeNi 是一个价态随温度而变的居间价态化合物。在这里出现的磁化率极大来自于 Ce 的自旋涨落，它接近于磁性态，亦即接近于带有局域磁矩的状态。因此 CeNi 和 $CeNi_5$ 的磁行为的相似性并非来自相同的起源。

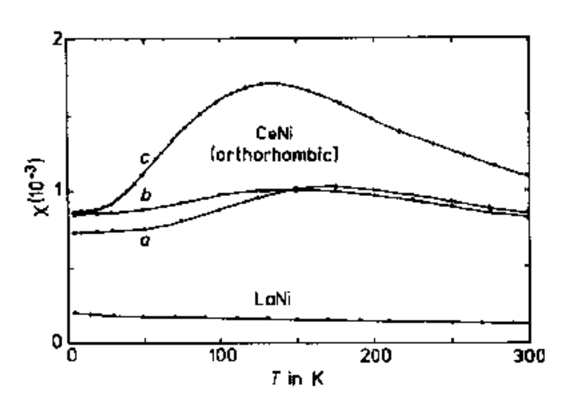


图 5-72　正交化合物 CeNi 单晶的磁化率的温度变化。注意与各向异性很小的 CeNi 相比各向异性大，这是 CeNi 的磁化率主要由 Ce 贡献的判据

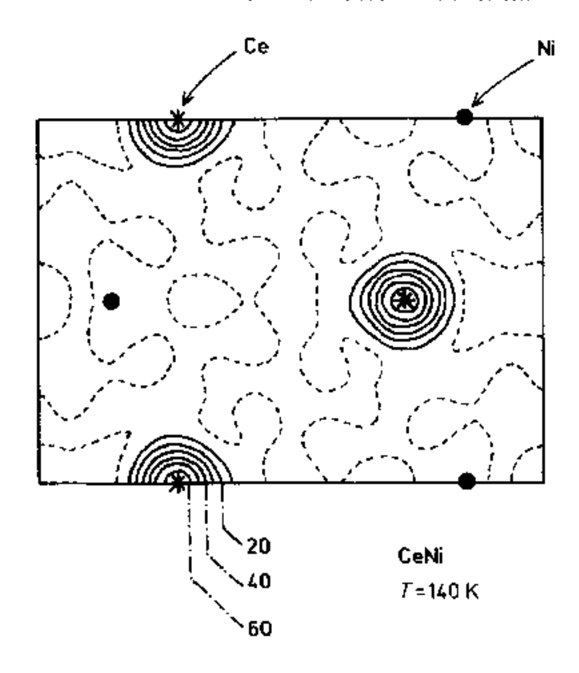


图 5-73　CeNi：在 140K 由沿 c 轴的 $3.7\times10^6\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$的外场感生的，($a$,$b$)面内的磁化密度投影，等密度回线为 $10^{-3}\mu_B\text{Å}^{-2}$计数，虚线为零密度线

比较这两种化合物可以给出极化中子技术在得到磁性的微观认识的能力的一个概念。

• p. 442 •

5.10.5.3　Ce_7Ni_3

这个化合物的晶体是复杂的六方结构。从点阵参数和高温磁化率（对应于 Ce^{3+}的有效磁矩的 Curie 常数的 Curie-Weiss 定律）分析得出铯是三价状态。Ce_7Ni_3 在 1.8K 为反铁磁序，并且沿 c 轴的磁化随磁场的关系，在低场中，在 1.5K 处呈现一变磁性转变。此外电阻率在 4K 附近观察到一极小，显示这个化合物是一个像 $CeAl_2$(5.7.3 节)那样的反铁磁 Kondo 点阵。

结语：由于纯 Ce 和纯 Ni 的费米能级间差异大，Ce-Ni 系统用来观察宽范围内 Ce 的

磁行为是特别的好。

一些关于稀土为基的金属间化合物的评论文章：Buschow（1977，1979 和 1980）；Kirchmayr 和 Poldy（1979）。

5.11 铁磁体中的磁化过程及其应用

在本节中我们涉及半微观的处理铁磁测量，亦即一铁磁体对外磁场的响应。铁磁体的这一方面是最重要的，因为这是绝大多数技术应用的基础。这也是为什么在描述了这个磁化过程的响应机理之后、我们呈现一些主要应用，特别是那些利用金属材料的理由。

5.11.1 铁磁体中的磁化过程

在铁磁（或亚铁磁）材料中，磁化曲线，特别是低场下的磁化曲线，广泛地从一样品到另一样品是不同的，也是样品的磁历史亦即过去曾经逐渐加过的磁场的函数。

5.11.1.1 *磁滞*

当一铁磁材料在初始状态（亦即当它从未被磁化过）时，当加上一增大的磁场，它的磁化按初始磁化曲线[图 5-74 中的曲线（A）]开始增加。其线性部分对应于磁化结构的可逆变化，而曲率为正的部分与不可逆部分相关。当场大时，M 趋于饱和 M_s。

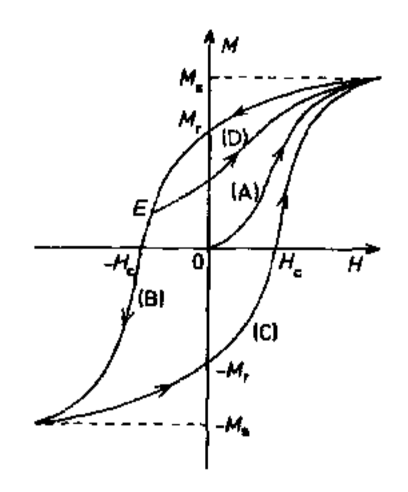
随后，当场减低到一大的负值，磁化沿着曲线（B）降到 $-M_s$。然后磁场再增加，磁化按曲线（C）可以将原点 O 作为一对称中心，从曲线（B）变换而来。这两条曲线（B）和（C）构成磁滞回线。而回线的面积是当描出这回线时所消耗的能量的度量。它转变成样品中的热（磁损耗）。

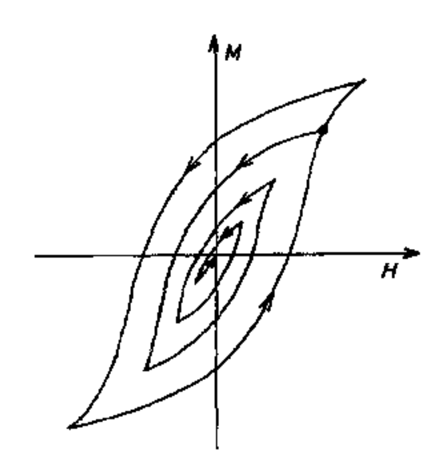
• p. 443 •

磁滞回线由（i）材料在零场中保留的剩余磁化强度 M_r 和（ii）要使磁化为零所需的磁场 H_C 矫顽场的数值所表征。矫顽场的范围很大依赖于材料，H_C 对很纯的 Fe 是 $10^{-1}A \cdot m^{-1}$的量级，但对像 $SmCo_5$ 或 $Nd_2Fe_{14}B$ 这样的永磁体为 $10^5A \cdot m^{-1}$量级。若像后一情形那样，H_C 很大，材料是硬磁性的。

在某些磁化过程中，我们对最大磁化率 χ_m 感兴趣，它等于比值 M/H 或微分磁化率 $\chi_d = dM/dH$ 的极大值。在其它的应用中，对相对磁导率 $\mu_r = 1 + \chi = B/\mu_0 H$ 感兴趣。对 Fe-Ni 合金，后者可达超过 10^4 的数值。在低场中，当 μ_r 很大，并且 H_C 小时（最小的数值约十分之几），材料被称为软磁性的。

在上面所描绘的磁滞回线是主回线，两端都对应于很高的磁场。但我们也可以描绘小的回线。例如，假如我们在图 5-74 的 E 处停止，并且假如磁场是增加的，磁化随后就按曲线（D）。特别是若样品受一个从一比 H_C 大的初始值逐渐减少到零的交变场，磁化过程通过一系列的其大小逐渐减小的小的回线直到零场时的磁化为零（图 5-75）。于是样品被退磁了：它的剩余磁化为零。唯一的另一个将铁磁材料退磁的方法是将它加热到高于 Curie 温度。如果随后在没有任何外场的情况下冷却，它将处于退磁的状态。热退磁状态是不同于材料从一下降的场中循环所得到的状态。





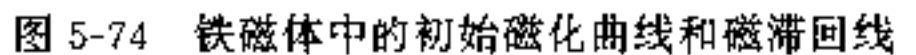


图 5-74　铁磁体中的初始磁化曲线和磁滞回线　　　　图 5-75　通过幅度减小的外场的循环来退磁

上面所描绘的关于铁磁体的磁化过程强烈地依赖于将在 5.11.13 节中描述的磁畴的存在。

5.11.1.2　*静磁能和形状各向异性*

在一均匀磁化的样品中，偶极作用在样品内产生一退磁场 $H_d=-NM$（见 5.2 节）。与这退磁场相关的是由式

$$E_{ms}=-\mu_0\int_0^{H_d}M\mathrm{d}H_d=\frac{1}{2}\mu_0NM^2 \tag{5-84}$$

• p. 444 •

给出的静磁能。

我们知道对一球状样品 $N=1/3$，H_d 与磁化方向无关。对于一伸长了的椭圆体，当磁化被强迫垂直于长轴时，H_d 较大，因为符号相反的两个磁极彼此靠近。在这个情形中，必须引入两个退磁因子：$N_\parallel$ 和 $N_\perp$ 分别对应于当 M 平行或垂直于长轴。这两种组态能量之差为

$$K_t=\mu_0(N_\perp-N_\parallel)M^2/2 \tag{5-85}$$

称之为形状各向异性，它对磁化平行于长轴有利。如在式(5-85)中所示，这各向异性的强度随(i)样品的长短间尺寸的差增大而增加，(ii)随磁化的数值增加而增大。

5.11.1.3　*磁畴*

为了使与退磁场相关的静磁能 E_{ms} 最小，一铁磁体单晶分成尺度小的但每个仍由大量的原子组成的基本的畴。这些基本的畴称为 Weiss 畴。在每个畴内，磁矩是排列好的，但从畴到另一畴磁矩指向不同的方向而使总的磁化为零。例如在立方结构的 Fe 单晶中，有六种类型的畴，每一个相应于等价的易磁化方向之一，亦即[100]轴（图 5-76）。

如在上面所说的，磁畴的存在是必须的，因为在饱和磁化的状态，亦即当所有磁矩排列在同一方向的单个畴组成的材料，将具有高的静磁能。例如，在一饱和的 Fe 球中，与退

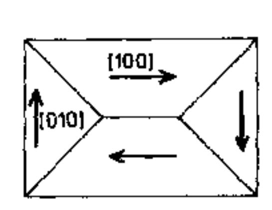


图 5-76　在〈100〉为易磁化轴的立方晶体中的畴结构

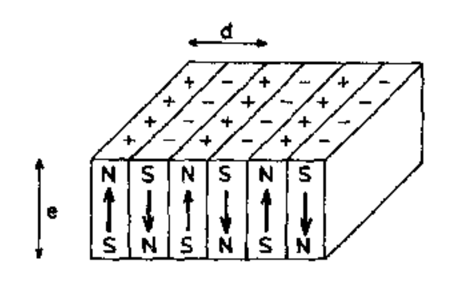


图 5-77　示意表示单轴各向异性的层内的畴结构

磁场相关的能量密度十倍于磁晶各向异性能。畴的存在使得可能在样品表面有相反极化的交替的区域，如在图 5-77 中对单轴材料情形所示的那样。于是在样品的主要部分退磁场几乎完全抵消。这一过程，假如它是完全的话，会导致单原子层磁畴。然而由于交换能增加的妨碍，并没有出现这种情形。

5.11.1.4　畴壁或 Bloch 壁

畴壁是两个自发磁化有不同方向的区域间的界面。在畴壁或在畴壁内，磁化改变它们的方向。

• p. 445 •

在 1932 年，F. Bloch 指出两个畴间的过渡是通过磁矩的逐渐转向发生的。最简单的情况是在单轴化合物中的两个反平行的畴间的 180°畴壁(图 5-78)。

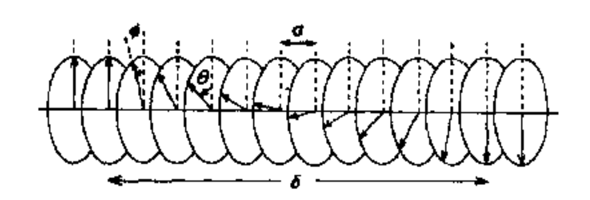


图 5-78　180°畴壁的结构

没有一简单的方法来确定在畴壁内的严格的磁矩组态，但我们可以作严格近似的计算来估计畴壁的宽度和能量大小。让我们考虑磁化的转动是以相邻磁矩间成 ϕ 角那样规则的(图 5-78)。对一对原子其交换能为 $E_{ex}=-2JS^2\cos\phi=-4W\cos\phi$。若 ϕ 很小，这可以写成 $E_{ex}=2W\phi^2-4W$。忽略了与 ϕ 无关的第二项，由于存在畴壁额外的交换能为 $2W\phi^2$。为简单起见假定一简单的边长为 a 的立方体，若畴壁为 N 原子厚，每单位面积的畴壁的额外的交换能为

$$\gamma_{ex}=W\phi^2/Na^2$$

对 180°畴壁 $\phi=\pi/N$，我们有

$$\gamma_{ex}=\frac{W\pi^2}{Na^2} \tag{5-86}$$

这一能量当 N 增加时降低，有利于畴壁尽可能的厚。

对与易磁化轴成 θ 角的磁矩(图 5-78)，单位体积的各向异性能是 $K\sin^2\theta(K>0)$。为了估计总的各向异性能数值，我们用将这能量用 K 来代替的非常简单的计算(好像在畴

壁内的所有磁矩都垂直于易磁化轴)。于是每单位面积的畴壁：

$$\gamma_{an} = KNa \tag{5-87}$$

这个表达式显示各向异性有利于要壁尽可能的薄,从而和交换能起相反的作用。交换能和各向异性作用的平衡导致一平衡状态,将总能：

$$\gamma = \gamma_{ex} + \gamma_{an} \tag{5-88}$$

对 N 取极小得出畴壁厚度：

$$\delta = Na = \pi\sqrt{\frac{W}{Ka}} \tag{5-89}$$

在 3d 材料中 δ 的数量级约几 10^2 Å 而在各向异性很大的稀土材料中为几个(在极限下只有一个)原子间距。在后一情形,窄畴壁的存在给出在本节结尾描述的内禀磁化过程。

将式(5-89)代入式(5-88)中我们发现交换能密度和各向异性能密度是相等的而由于畴壁存在的畴壁能(每单位而积畴壁)是

$$\gamma = 2\pi\sqrt{\frac{WK}{a}} \tag{5-90}$$

这个表而畴壁能是 10^{-3}到 10^{-2}J/m^2 的量级。

在立方材料中 180°畴壁的形状要更复杂,此外,在这些材料中也出现 90°壁(在[100]轴易磁化轴的 Fe 的情形)或 72°壁及 108°壁(在[111]轴易磁化的 Ni 的情形)。

窄畴壁和磁化过程

• p. 446 •

有可能出现像在图 5-79(a)中示意的形状的窄畴壁。特别是为了减小各向异性能,在畴壁中心两个连贯的磁矩间出现最大的夹角。如在图中所示,当没有外场时,畴壁是对称的,且其能量 γ 最小。加--外场,磁矩趋于转向场的方向,畴壁变得不对称。它的能量增加,当它又是对称时变成极大[图 5-79(b)],事实上,畴壁的势能按正弦方式变化,其周期等于在畴壁传播方向上的点阵周期。当由于外场作用,在畴壁上的力克服势能的垒 ΔE[图 5-79(d)]时,畴壁将不可逆运动。ΔE 及相关的传播场 H_p 是比值 K/W 的增加的函数。当这个比值足够地大时,我们观察到类似于反铁磁体中变磁性转变的初始磁化,因为只有当 $H \geqslant H_p$时畴壁才能运动。当场相反时,可预期一与 H_p 相同量级的矫顽场。这个是纯材料

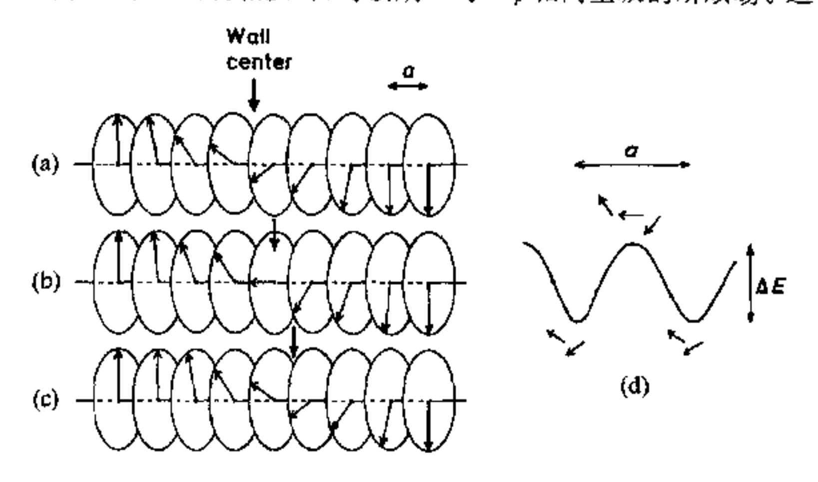


图 5-79　窄壁结构和传播机理畴壁中心

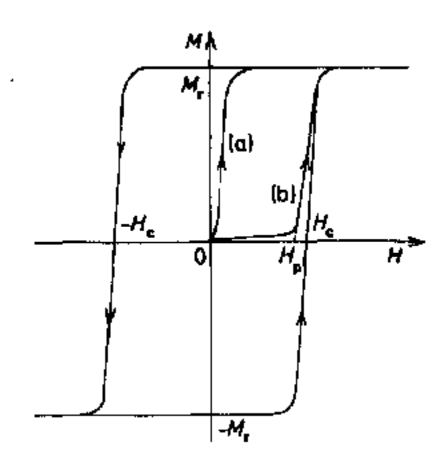


图 5-80 给出相同磁滞回线的两个极端的初始磁化。这两条曲线使得可能认清呈现出什么样类型的矫顽机制。曲线(b)也是像窄畴壁的内禀性质的特征

的内禀性质的，特殊的，磁化过程[图 5-80 曲线(b)]是窄磁畴壁的特征(Barbara 等，1971；Van den Broek 和 Zijlstra，1971)。不幸这样的材料没有能得到永磁体，因为由于交换作用数值低(T_c<100K)及热激活效应，这个性质仅在比室温低很多的温度才发生。

5.11.1.5 基本磁畴的大小

让我们考虑单轴材料的单晶片(磁化 M_s，厚 e)，其表面垂直于易磁化轴的很简单的情形。让我们也假设磁畴与条平行其周期为 d(图 5-77)。片的每单位面积，畴壁能是 $2\gamma e/d$。可以显示由于交替分布的两种符号的磁极，退磁能是 $0.85\mu_0 M_s^2 d$。将总能求极小得出平衡的周期 d_0：

• p. 447 •

$$d_0 \approx \frac{1}{M_s}\sqrt{\frac{2\gamma e}{\mu_0}} \qquad (5\text{-}91)$$

作为一数量级，我们得到 $d_0 \approx 1\mu m$。虽然轮廓性的，这个模型显示磁畴结构是磁极(或静磁能)和畴壁能竞争的结果它们分别趋向于增加和减少畴的数目。

像上面所讨论过的，畴结构在有相对强的各向异性的在单轴材料中普遍被观察到。但当各向异性较小时，出现表面畴称之为闭合磁畴，这是通过消耗各向异性能来减小静磁能。当有几个易磁化轴，尤其是在出现 90°畴壁的立方晶体中总有闭合磁畴存在(图 5-76)。

在用来观察磁畴和畴壁的不同的技术中，最古老的亦是最简单的是称之为 Bitter 方法。他包含应用极细的磁铁矿 Fe_3O_4 颗粒的悬浮液于抛光的样品表面上。颗粒被吸引到非均匀场的区域亦即畴壁与表面相交的那些区域。然后这些颗粒形成一些线它们可以用光学显微镜观察到。另外的技术像电子显微镜和包括 Kerr 或 Faraday 效应的光学方法也常常被应用。后一技术是基于极化光束被磁化的样品分别在反射或透射时偏振面旋转。

5.11.1.6 宏观磁致伸缩

让我们考虑易磁化轴为[100]方向(图 5-81)的铁磁立方体。在磁有序状态，亦即在 T_c 以下，每个畴的点阵不再是立方的，而是由于内禀自发磁致伸缩，稍有畸变成为四方的。例如，在金属铁中，发现长度沿与磁化平行的四次轴伸长。然而一单晶铁(以及因此多晶)当它从 $T>T_c$ 冷到 $T<T_c$ 温度时，没有发生任何畸变。确实，由于像在图 5-81 中所示意的那样磁化平行于[100]，[010]和[001]轴磁畴的分布，所有畴的畸变相互抵消。若材料受到一外场

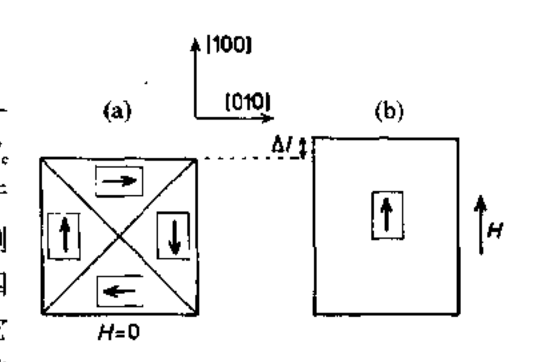


图 5-81 对一[100]轴为易磁化轴的单晶立方体的内禀的(自发的)(a)和外来的(磁场感生的)(b)磁致伸缩。箭头表示磁矩的方向用一大大夸张了的表示每个畴的畸变的矩形框起来

(例如平行于[100]轴)作用,由于样品变成所有磁矩平行于外场的单畴,就产生一 宏观的四方畸变。于是我们就有一外来的(或宏观的),像在图 5-81(b)中所示意的磁致伸缩。

• p. 448 •

注意,只有在 180°畴壁的单轴化合物中,畴壁运动不产生任何长度的磁致伸缩的变化。

于是立方的化合物特别适合得到与畴壁运动相联系的磁致伸缩。在这些化合物中,因为它们的技术应用,值得一提的是立方的铁磁(或亚铁磁)RFe_2 化合物(R=稀土)(Clark,1980)。的确(i)由于大的 Fe-Fe 交换作用,这些化合物的 Curie 温度比室温高得多,以及(ii)大的磁致伸缩效应主要来自稀土的晶场效应(5.85 节)。例如,在室温 $TbFe_2$ 的 $\lambda_{111}=2.4\times10^{-3}$,而纯 Fe 的 λ_{100}只有 2.1×10^{-5}(λ_{111}和 λ_{100}的意思见式 5-83[1])。这些化合物被用来作为产生 1kHz 左右的低频声波的(Sonar)换能器,或相反的在外压力下改变磁性的力或力矩的传感器。对高频器件,由于感生涡流,金属材料是不适用的。于是非金属材料要更为合适。

5.11.1.7 矫顽力

在本节中我们概括地评述负责矫顽力的不同的机理。这些机理跟许多与材料的内禀的和外部的性质有联系的因素有关。内禀的性质是那些与晶体结构及化学组成有关的,例如 Curie 温度 T_c,自发磁化强度 M_S,以及各向异性能 K 或各向异性场 H_a。外部的性质是那些与块材料的微结构相联系的,诸如缺陷,晶粒大小或晶粒形状。它们是由可以是非常复杂的,而且总是没有很好了解的冶金处理来控制。

软磁材料要求大的磁导率和小的矫顽场。它们通常在低外场下工作且没有饱和。畴壁运动必须尽可能的容易。在内禀各向异性很小且没有缺陷的化合物中,畴壁可以很容易地运动。因此,为了要生产软磁材料,我们试图通过退火过程来减少缺陷的数目。

在硬磁材料中,应考虑磁化到饱和后发生的矫顽力。通过反复磁化过程逐步磁化的最简单的过程假设保持共线的磁矩的磁化中同步的转动。在一单轴的单晶颗粒中,这种同步转动需要克服与内禀的磁晶各向异性和形状各向异性相联系的能垒。实际上这样的过程几乎不可能发生,并且在实验上测量到的矫顽场要比这个模型所预言的小得多。然而,前面所提到的,这两种类型的各向异性对得到硬磁材料是非常重要的。在永磁材料内实验的矫顽力过程可以分成两个很宽的范畴:

(i) 集体的过程。在这过程中包含全体磁矩同时反转的磁化。这发生在当磁晶各向异性很小,同时颗粒足够地小到成为单畴时。在伸长了的颗粒中,预期发生螺旋。螺旋表示磁化是不均匀的,并允许与单畴相关的静磁能和形状各向异性,通过提高交换能而减小。这样的过程在用于磁记录的金属 Fe 和 γ-Fe_2O_3 细颗粒和 AlNiCo 永磁体中可以看到;

• p. 449 •

(ii) 非集体的过程,在这过程中,磁化反转是通过畴壁成核和传播。这个过程在有大的单轴磁晶各向异性的材料是重要的。它允许不需要所有磁矩同时付出大的各向异性能而实现磁化的反转。

---

1)文中两者都印成 λ_{100},应为误印,改正之。——译者注

成核的现象是在场 H_n 中形成与饱和磁化相反的磁化的小的畴。一旦形成了核,如果没有什么东西限制畴壁的运动,在给定的总反转磁化配置下,它可以很容易地在整个体积中传播。这是在畴壁能与位置无关的均匀的材料中的情形,因此这里 $H_C=H_n$。在正常晶体中,缺陷导致 H_n 的值很小。然而实验上随着材料的晶粒大小的减小,H_n 很快增加而可能达到约 $H_a/10$(H_a=外加磁场)。这一性质被用在制造烧结的 $SmCo_5$ 和 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁体中。它们的内禀性质早先已经讨论过(5.10.3 节)。在这些材料中适当的微结构通过所谓的粉末冶金烧结过程而获得。所得的粉末在一沿颗粒易磁化轴方向的外场中加压,随后在高温下烧结成几乎是整个密度的密实的磁体。所得到的微结构是由一些彼此磁性隔离的一个个颗粒组成。这些磁体的性能如图 5-82 所示。

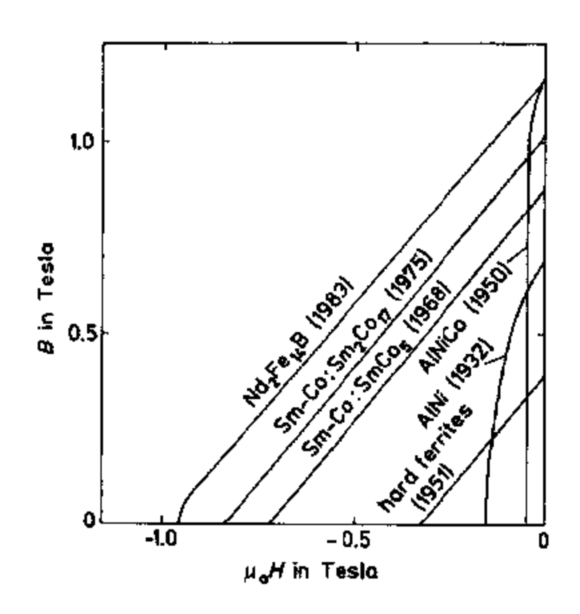


图 5-82 不同的永磁体的退磁曲线及其发现的年代(H 是内场,亦即外场加退磁场)

在非均匀系统中,畴壁钉扎占优势,在那里畴壁能与位置有关,因此畴壁留在减少它们的能量的俘获区域内。在此情形中,在很小场中生成的畴壁成核,在其反转磁化过程中是不重要的。该过程是通过在大得多的传播场 H_p($=H_C$)中的畴壁的脱钉扎。为了钉扎是有效的,一般认为广延的缺陷是必需的。当这些缺陷有畴壁宽度 δ 量级的厚度,以及主要磁性相的界面是明锐并且不连续时,H_p 最大。这个机理被用来得到 $Sm(CoCu)_5$ 和 $Sm(CoCuFeZr)_{7.7}$ 磁体中的矫顽力。它们都是从 $SmCo_5$ 化合物发展出来的。用其它元素来代替 Co 改变了组分(对第二种材料)给出了合适尺度的不均匀区域。在这两种材料中,矫顽场在室温下达到 $\mu_0 H_C=3T$,而 $(BH)_{max}$ 值(见 5.11.2.2 节)大于 $270kJ\cdot m^{-3}$。这显示了对烧结的 $SmCo_5$ 单相的改进。

• p. 450 •

像在图 5-80 中所示意的,第一条磁化曲线允许确定负责矫顽力的主要机制。曲线(a)表示或者晶粒尺度小于单畴颗粒的临界尺寸,或若畴壁是被钉扎住的。研究微结构可以在这两种可能性中作出选择。曲线(b)表示发生自由的畴壁移动及矫顽力主要是由成核机构决定。

有关矫顽力的专著:Zijlstra(1982);McCaig(1977)。

5.11.2 技术应用

铁磁性材料是涉及大多数技术应用并且是直接与它们的磁滞回线特性相联系的。

5.11.2.1 软磁材料

软磁材料要求有大的磁导率和小的矫顽场。因为要使畴壁能尽可能容易移动，其条件是：(i) 本征的小的各向异性和静磁能(ii)外部的尽可能小的缺陷密度。条件(i)可以从 3d 为基的立方晶系或非晶态材料中获得。条件(ii)可以在非常精细的冶金过程之后得到。

大多数的软磁材料用于电机的磁芯，诸如变压器、马达和发电机，在那里具有大的磁感应的材料是十分适合的。在那儿应用低频(≈50Hz，有时 400Hz)。最常用的材料是 Fe-Si 钢(有低百分比的 Si)，在上一世纪，这材料中的磁滞损耗改进了一个数量级以上。Fe-Ni 合金(有≈80%的 Fe)，称之为玻莫合金，用在诸如在航空用的电动机及微分回路断路器的传感元件等的特殊用途上。最近诸如有很小的各向异性磁致伸缩的 Co-Fe-B-Si 金属玻璃的非晶态合金也开发出来了(Hansen，1991)。

5.11.2.2 永磁体

永磁体要求有大的矫顽场，并且它们的性能是与它们的磁滞回线，特别是退磁曲线(图 5-83)紧密相连的。这图说明了有大的有效 H_C 值的优点。在情形(b)，可以构造一有薄片形状，其磁化与平面垂直的磁体。注意在情形(a)磁体必须是拉长的，且其磁化方向平行

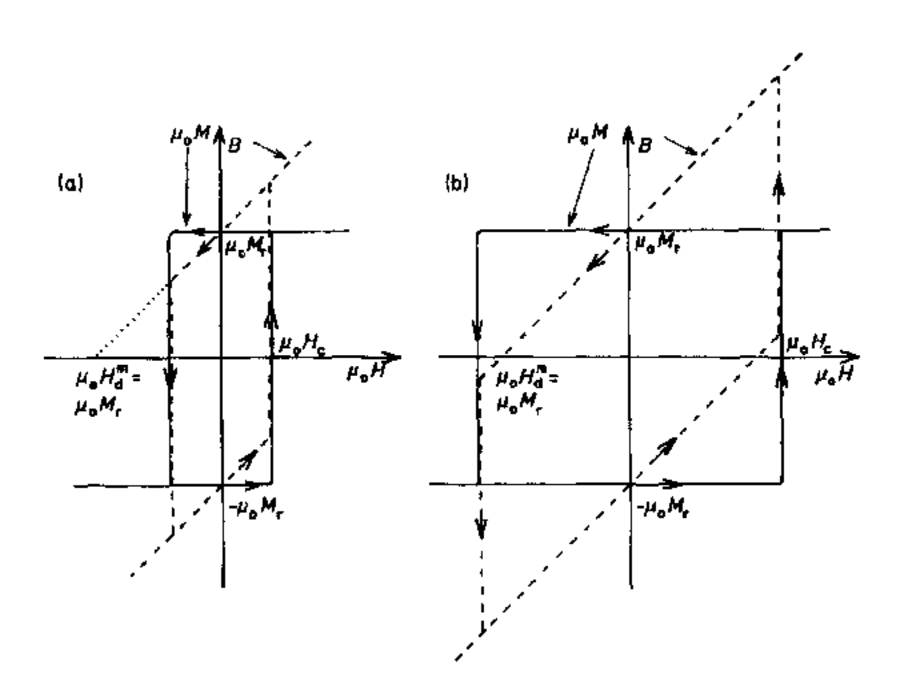


图 5-83 AlNiCo 类型材料(a)和近代 $SmCo_5$ 或 $Nd_2Fe_{14}B$ 类材料(b)作为内场(外场加退磁场)的函数的磁滞回线示意表示。当磁体能抗拒一大的反向场，同时保留一大的磁化强度时，永磁体的性能是高的。$H_d^m=-M$ 是磁化垂直于薄片的表面所对应的最大的退磁场。在情形(a)磁体必须是伸长的，且磁化平行于长的方向，否则它是不稳定的。这限制了这样的磁体的应用范围。在情形(b)，磁体可以有任何的形状，磁化都很难反转

于长的方向以使场(外场+退磁场)小于 H_C。从退磁曲线，我们也可以得出 BH 乘积的最大值，它对应于能力学最有利于应用的磁体的形状。确实，储存在磁体中的能量随着乘积的数值而增加。

· p. 451 ·

现在使用的永磁体的性能表示在图 5-82 中。它们发现的年代给出了在近 50 年来这些磁体的连续的、改善的一个概念。值得指出的是近代的永磁体 $SmCo_5$，Sm_2Co_{17} 和 $Nd_2Fe_{14}B$ 的令人注目的高性能，它们已在本章早先讨论过。

永磁体的应用是极大且广泛。大约 35%的量用于马达和发电机，25%用于通讯、讯息传输器件、仪器、控制器(开关、行波管、传感器、测量器具)以及 20%的声频系统诸如扬声器、听音器、耳机，其余 20%与机械应用有关(锁、连结或悬浮装置)以及如质点导向(回旋加速器、同步加速器)。

有关永磁体的专著：Buschow(1988)；McCaig(1977)；Strnat(1988)；Zijlstra(1982)。

5.11.2.3 磁记录

虽然磁记录用了大量的非金属磁性材料，在本章中我们将提及这类的应用，至少涉及金属材料。确实，这一领域由于在视听及计算机器件上的应用迅猛地成长。由于它的大的存储密度(10^6 或 10^7 比特/cm^2 在 1988)，低的存取时间和低的价格，磁记录特别是被用于大量的讯息的永久存储特别采用。此外磁记录允许写和读。对于视听和计算机器件除磁记录在磁带和磁盘上之外，值得注意的是像磁卡和磁票的应用也在迅速成长。在 1988，磁记录器件的世界营业额大于永磁体和变压器钢。

· p. 452 ·

磁记录介质(磁带、磁盘或磁卡)由载体和在覆盖在它一面上的镶嵌在塑料中的小的铁磁颗粒的薄层构成。这些颗粒的矫顽力在 20 到 $120kA \cdot m^{-1}$之间视其专门的应用而定。

1988 年中，在发展中的新的技术包括垂直记录、磁电阻记录头和磁光记录。然而在传统的纵向记录中，磁化是与载体平行的。在垂直记录中，磁化垂直于载体。利用作为磁化的函数的材料的电阻率变化的磁电阻记录磁头有特别灵敏的优点。事实上，这些技术(垂直记录和磁电阻头)在代替传统的记录之前，还必须证明它们自己。后者是世界广泛使用，并大约就会改善。

· p. 453 ·

最大的事件是磁光盘的出现，它给出了激光只读盘(巨大的记录密度—在 1989 年为每平方厘米 6×10^7 比特及在读的时候没有机械接触)及可以写的磁盘的两个优点。记录是数码的及垂直的(图 5-84)。记录介质是亚铁磁性材料(Tb-Fe 非晶态或 Gd-Fe 合金或稀土为基的氧化物)，它们的抵消温度在室温附近。这一性质使我们通过用激光对记录介质作简单局部地及很短的加热来写入讯息。读则基于激光束的偏振的磁光旋转。这一技术示意在图 5-84 中。

有关本节的资料：Hansen(1991)；Schoenes(1990)。

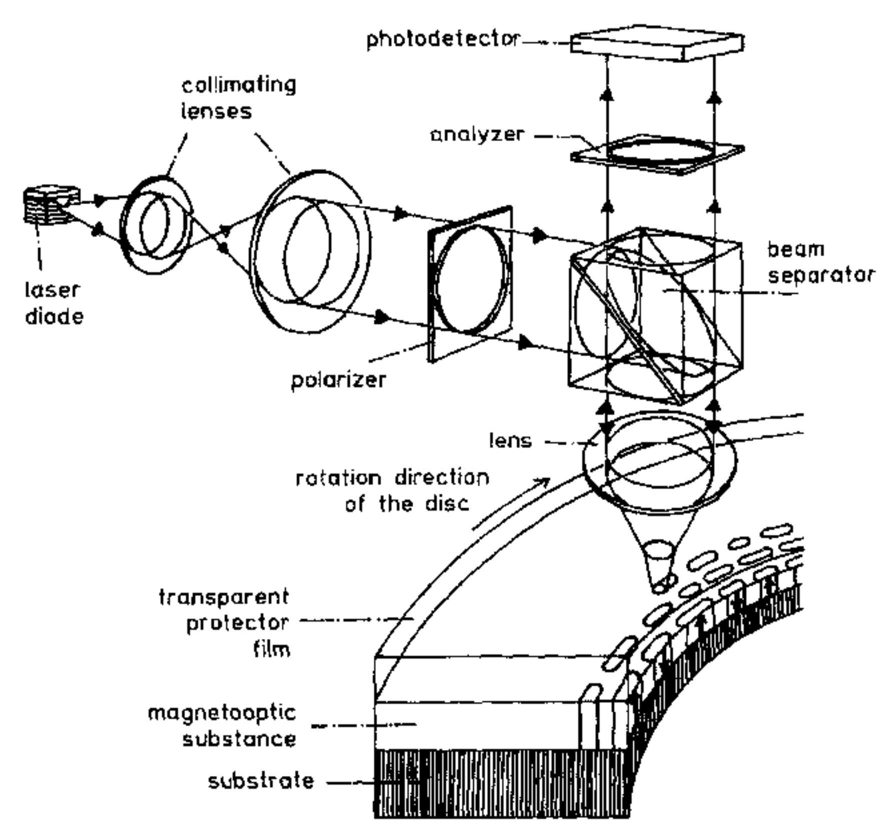


图 5-84 在磁光记录中，写和读用激光来完成。需要进一步开发和了解的写的原理是基于磁性材料具有靠近室温的抵消点温度(Reim 和 Schoenes，1989)。激光局部地加热磁光材料改变它的磁状态。在读的时候，用一强度较小的偏振的激光束，由磁光材料产生的偏振旋转的符号与磁化方向有关。随后一分析器给出依赖于偏振状态的光的强度，后者用一光检测器测量

5.11.2.4 殷钢合金

在一铁磁体中，磁弹性效应给出点阵参数随温度的自发变化，在磁化出现大的变化的温度范围，亦即在 Curie 温度以下达极大。在某些情形中，体积的变化可以严格地和非磁的起因的热膨胀相抵消；于是材料的大小与温度无关。这即所谓的殷钢效应，这个名词来自殷钢，一种 Ni 为 36%的 Fe-Ni 合金，这里这一效应发生在室温。这是为什么这种材料用于时间精密的仪器的原因。在 1989 年，这个材料被用于很不同的用途，当时电视装有殷钢的面罩。这一创新导致对比度、色度和图像分辨率的重要的改善。

本节评述文章：Cullity (1972) (248--599 页)；Givord 等 (1990a，b)；Wassermann (1989)。

5.12 参 考 文 献

Alameda, J. M., Givord, D., Lemaire, R., Lu, Q. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 2079.

Anderson. P. W. (1961), *Phys. Rev. 124*, 41–53.

Andres, K., Graebner, J. E., Ott, H. R. (1975), *Phys. Rev. Lett. 35*, 1779.

Aubert, G., Gignoux, D., Hennion, B., Michelutti, B., Nait-Saada, A. (1981), *Sol. Stat. Commun. 37*, 741.

Bacon, G. E. (1975), *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.

Ballou, R., Lemaire, R. (1988), *J. Physique 12*, C8, 523.

Ballou, R., Barthem, V. M. T. S., Gignoux, D. (1988), *Physica B 149*, 340.

llallou, R., Yamada, H. (1990), to be published.

Barbara, B., Diény, B. (1984), *Physica B 130*, 245.

Barbara, B., Bècle, C., Lemaire, R., Paccard, D. (1971), *J. de Physique 32-C1*, 299.

Barbara, B., Gignoux, D., Givord, D., Givord, F., Lemaire, R. (1973), *Int. J. Magnetism 4*, 77.

Barbara, B., Rossignol, M. F., Purwins, H. G., Walker, E. (1974), *Phys. Stat. Solidi a 22*, 553–558.

Barbara, B., Rossignol, M. F., Boucherle, J. X., Schweizer, J., Buevoz, J. L. (1979). *J. Appl. Phys. 50*, 2300–2307.

Barbara, B., Gignoux, D., Vettier, C. (1988), *Lectures on Modern Magnetism, Science Press*. Berlin: Springer-Verlag.

Barbara, B., Diény, B., Filippi, J. (1990), *J. Appl. Phys.*, to appear. (Proceedings of the MMM Conference, Boston, 1989).

Béal-Monod, M. T., Lawrence, J. M. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 5400.

Binder, K., Young, A. P. (1986), *Reviews of Modern Physics 58*, 801–976.

Blythe, H. J. (1968), *J. Phys. C, 1*, 1604.

Bömken, K., Weber, D., Yoshizawa, M., Assmus, W., Lüthi, B., Walker, E. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 63&64*, 315.

Brandt, N. B., Moshchalkov, V. V. (1984), *Advances in Physics 33*, 373–468.

Brodsky, M. B. (1978), *Rep. Prog. Phys. 41*, 1547.

Buschow, K. H. J. (1977), *Rep. Prog. Phys. 40*, 1179–1256.

Buschow, K. H. J. (1979), *Rep. Prog. Phys. 42*, 1373–1477.

Buschow, K. H. J. (1980), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 1:* Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 297–414.

Buschow, K. H. J. (1988), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 4:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–130.

Buschow, K. H. J., Van Daal, H. J. (1969), *Phys. Rev. Lett. 23*, 408.

Buschow, K. H. J., Goebel, U., Dormann, E. (1979), *Phys. Stat. Solidi b*, 93, 607–615.

Chappert, J. (1982), in: *Magnetism of Metals and Alloys*. Cyrot, M. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 487–533.

Chikazumi, S. (1978), *Physics of Magnetism*. New York: R. E. Krieger Publishing Company.

Chudnovsky, E. M. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 5770.

Clark, A. E. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 531–589.

Coey, J. M. D., Readman, P. W. (1973), *Nature 246*, 476.

Coey, J. M. D., Chappert, J., Rebouillat, J. P., Wang, T. S. (1976), *Phys. Rev. Lett. 36*, 1061.

Coqblin, B. (1977), *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare Earths*. New York: Academic Press.

Cornut, B., Coqblin, B. (1972), *Phys. Rev. 5*, 4541.

Cullity, B. D. (1972), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading (MA): Addison-Wesley Publishing Company.

Cyrot, M., Lavagna, M. (1979), *J. Physique 40*, 763.

Doniach, S. (1977), *Physica B 91*, 231.

Elliott, R. J. (1961), *Phys. Rev. 124*, 348.

Fisk, Z., Hess, D. W., Pethick, C. J., Pines, D., Smith, J. L., Thompson, J. D., Willis, J. O. (1988), *Science 239*, 33–42.

Flouquet, J., Haen, P., Vettier, C. (1982), *J. Magn. Magn. Mater. 29*, 159.

Franse, J. J. M., de Boer, F. R., Frings, P. H., Gersdorf, R., Menovsky, A., Muller, F. A., Radwanski, R. J., Sinnema, S. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 4347.

Franse, J. J. M., Radwanski, R. J., Sinnema, S. (1988), *J. Physique 49*, C8, 505.

Friedel, J. (1956), *Canad. J. Phys. 34*, 1190.

Friedel, J., Leman, G., Olszewski, S. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 3255.

Friedel, J. (1969), in: *The Physics of Metals, 2. Electrons:* Zeeman, J. M. (Ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

Fulde, P. (1988), *J. Phys. F 18*, 601.

Fulde, P., Loewenhaupt, M. (1985), *Advances in Physics 34*, 589.

Fujita, T., Satoh, K., Onuki, Y., Komatsubara, J. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 47–48*, 66.

Gautier, F. (1982), in: *Magnetism of Metals and Alloys:* Cyrot, M. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–244.

Gignoux, D., Gomez-Sal, J. C. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 3967.

Gignoux, D., Gomez-Sal, J. C. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3125–3130.

Gignoux, D., Lemaire, R., Paccard, D. (1972a), *Phys. Letters 41 A*, 187.

Gignoux, D., Rossat-Mignod, J., Tcheou, F. (1972b), *Phys. Stat. Solidi 14 a*, 483.

Gignoux, D., Lemaire, R., Molho, P. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 21*, 119.

Gignoux, D., Givord, D., Lienard, A. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 2321.

Gignoux, D., Givord, F., Hennion, B., Ishikawa, Y.,

Lemaire, R. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 52,* 421.
Gignoux, D., Vettier, C., Voiron, J. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 70,* 388.
Giraud, M., Morin, P., Rouchy, J., Schmitt, D. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 59,* 255–265.
Givord, D., Laforest, J., Lemaire, R. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 7489.
Givord, D., Lu, Q., Rossignol, M., Tenaud, P., Viadieu, T. (1990a), *J. Magn. Magn. Mater. 83,* 183.
Givord, D., Lu, Q., Tenaud, P., Viadieu, T. (1990b), in: *R–Fe–B Magnets:* Coey, J. M. D. (Ed.). Oxford: University Press.
Grüner, G., Zawadowski, A. (1974), *Rep. Prog. Phys. 37,* 1497.
Hansen, P. (1991), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 6:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.
Harris, R., Plischke, M., Zuckermann, M. J. (1973), *Phys. Rev. Lett. 31,* 160.
Heeger, A. J. (1969), *Sol. Stat. Phys. 23,* 283.
Heine, V. (1964), *Group Theory in Quantum Theory.* Oxford: Pergamon Press.
Herring, C. (1966), *Magnetism, Vol. IV: Exchange Interactions among Itinerant Electrons:* Rado, G. T., Suhl, H. (Eds.). New York, London: Academic Press.
Herpin, A. (1968), *Théorie du Magnetisme:* Institut National des Sciences et Techniques Nucleaires (Ed.). Paris: P.U.F.
Hurd, C. M. (1975), *Electrons in Metals.* New York: John Wiley and Sons.
Hutchings, M. T. (1964), *Sol. Stat. Phys. 16,* 227.
Imry, Y., Ma, S. K. (1975), *Phys. Rev. Lett. 35,* 1399.
Inoue, J., Shimizu, M. (1982), *J. Phys. F: Metal. Phys. 12,* 1811.
Janak, J. F., Williams, A. R. (1976), *Phys. Rev. B 14,* 4199.
Jayaprakash, C., Kirkpatrick, S. (1980), *Phys. Rev. B 21,* 4072.
Kaplan, T. A. (1961), *Phys. Rev. 124,* 329.
Kasuya, T. (1956), *Prog. Theor. Phys. 16,* 58.
Kirchmayr, H. R., Poldy, C. A. (1979), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 2:* Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 55–230.
Kondo, J. (1969), *Sol. Stat. Phys. 23,* 183.
Koskenmaki, D. C., Gschneidner, K. A. Jr. (1978), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 1:* Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 337–377.
Lacroix, C., Cyrot, M. (1979), *Phys. Rev. B 20,* 1969.
Lahiouel, R., Galera, R. M., Pierre, J., Siaud, E., Murani, A. (1987a), *J. Magn. Magn. Mater. 63&64,* 98.
Lahiouel, R., Pierre, J., Siaud, E., Galera, R. M., Besnus, M. J., Kappler, J. P., Murani, A. P. (1987b), *Z. Phys. B – Condensed Matter 67,* 185–191.
Lawrence, J. M. (1979), *Phys. Rev. B 20,* 3770–3782.
Lawrence, J. M., Riseborough, P. S., Parks, R. D. (1981), *Rep. Prog. Phys. 44,* 1–84.
Lee, E. W., Pourarian, F. (1976), *Phys. Stat. Sol. (a) 33,* 483.
Lemaire, R. (1966a), *Cobalt 32,* 132–140.
Lemaire, R. (1966b), *Cobalt 32,* 201–211.
Lines, M. E. (1979), *Physics Reports 55,* 133.
Lonzarich, G. G. (1984), *J. Magn. Magn. Mater. 45,* 43.
Lonzarich, G. G., Taillefer, L. (1985), *J. Phys. C 18,* 4339.
Lüthi, B. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 52,* 70.
Lüthi, B., Yoshizawa, M. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 63&64,* 274.
MacPherson, M. R., Everett, G. E., Wohlleben, D., Maple, M. B. (1971), *Phys. Rev. Letters 26,* 20.
Maletta, H., Zinn, W. (1989), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 12:* Gschneidner, H. A. Jr., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 213–356.
Mattis, D. C. (1981), *The Theory of Magnetism I, Solid State Sciences 17:* Fulde, P. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.
McCaig, M. (1977), *Permanent Magnets.* Pentech Press, printed in Great Britain by Billing and Sons Ltd., Guildford and London.
Minakata, R., Shiga, M., Nakamura, Y. (1976), *J. Phys. Soc. Japan 41,* 1435.
Misawa, S. (1986), *Solid State Commun. 58,* 63.
Misawa, S. (1988), *Physica B 149,* 162.
Morin, P., Schmitt, D. (1989), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 5:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 30.
Moriya, T. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 14,* 1.
Moriya, T. (1987), in: *Metallic Magnetism, Vol. 42, in the series: Topics in Current Physics:* Capellmann, H. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 15–54.
Moriya, T., Kawabata, A. (1973), *J. Phys. Soc. Japan 34,* 639 and *35,* 669.
Moriya, T., Takahashi, Y. (1978), *J. Phys. Soc. Japan 45,* 397.
Murata, K. K., Doniach, S. (1972), *Phys. Rev. Lett. 29,* 285.
Néel, L. (1978), *Oeuvres Scientifiques:* C.N.R.S. (Ed.). Paris: C.N.R.S.
Nozières, P. (1974), *J. Low. Temp. Phys. 17,* 31.
Rammal, R., Souletie, J. (1982), in: *Magnetism of Metals and Alloys:* Cyrot, M. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 379–485.
Reim, W., Schoenes, J. (1989), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 5:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.
Rossat-Mignod, J. (1986), in: *Neutron Scattering in Condensed Matter Research:* Sköld, K., Price, D. L. (Eds.). London, New York: Academic Press, Chap. 20.
Ruderman, M. A., Kittel, C. (1954), *Phys. Rev. 96,* 99.
Sakakibara, T., Goto, T., Yoshimura, K., Shiga, M., Nakamura, Y., Fukamichi, K. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 70,* 126–128.
Schinkel, C. J. (1978), *J. Phys. F: Met. Phys. 8,* L87.
Schoenes, J. (1990), in: *Materials Science and Technology, Vol. 3: Electronic and Magnetic Properties*

of Metals and Ceramics: Buschow, K. H. J. (Ed.). Weinheim: VCH-Verlag, Ch. 7.
Schrieffer, J. R., Wolff, P. A. (1966), *Phys. Rev. 149,* 491.
Sechovsky, V., Havela, L. (1988), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 4:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 309–491.
Shimizu, M. (1981), *Rep. Prog. Phys. 44,* 331–409.
Shimizu, M. (1982), *J. Physique 43,* 155.
Shimizu, M., Inoue, J., Nagasawa, S. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14,* 2673–2687.
Steglich, F. (1985), *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations.* Solid State Sciences 62. Kasuya, T., Saso, T. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 23–44.
Stevens, K. W. H. (1952), *Proc. Phys. Soc. (London) A 65,* 209.
Stewart, G. R. (1984), *Rev. Mod. Phys. 56,* 755–787.
Stoner, E. C. (1938), *Proc. Roy. Soc. A 165,* 372.
Strnat, K. J. (1988), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 4:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 131–210.
Suhl, H. (Ed.) (1973), *Magnetism, Vol. V: Magnetic Properties of Metallic Alloys.* New Vork, London: Academic Press.
Van den Broek, J. J., Zijlstra, H. (1971), *I.E.E.E. Trans. Magn. 7,* 226.
Varma, C. M. (1985), *Comments Solid State Phys. 11,* 221–243.
Von Molnar, S., Barbara, B., McGuire, T. R., Gambino, R. J. (1982), *J. Appl. Phys. 53,* 1350.
Wassermann, E. F. (1989), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 5:* Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.
Weinert, M., Freeman, A. J. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 38,* 23–33.
White, R. M. (1970), *Quantum Theory of Magnetism, Advanced Physics Monograph Series.* New York: McGraw-Hill.
Wohlfarth, E. P., Rhodes, P. (1962), *Philos. Mag. 7,* 1817.
Wohlleben, D., Wittershagen, B. (1985), *Advances in Physics 34,* 403.
Yoshida, K. (1957), *Phys. Rev. 106,* 893.
Zijlstra, H. (1982), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 3:* Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 37–105.

一般阅读资料

Barbara, B., Gignoux, D., Vettier, C. (1988), *Lectures on Modern Magnetism,* Science Press. Berlin: Springer-Verlag.
Bacon, G. E. (1975), *Neutron Diffraction.* Oxford: Clarendon Press.
Chikazumi, S. (1964), *Physics of Magnetism.* New York, London, Sydney: John Wiley and Sons.
Coqblin, B. (1977), *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare Earths.* New York: Academic Press.
Cullity, B. D. (1972), *Introduction to Magnetic Materials.* Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company.
Ferromagnetic Materials, Vol. 1 to 6: Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.
Friedel, J. (1969), *The Physics of Metals, Vol. 1: Electrons:* Zeeman, J. M. (Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, Ch. 8.
Kasuya, T., Saso, T. (Eds.) (1985), *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations,* in: *Solid State Sciences 63.* Berlin: Springer-Verlag.
Magnetism of Metals and Alloys: Cyrot, M. (Ed.). Amsterdam: North-Holland.
Mattis, D. C. (1981), *The Theory of Magnetism I,* in: *Solid State Sciences 17:* Fulde, P. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

6 超薄膜和超晶格

Shengnian N. Song and John B. Ketterson
Department of Physics and Astronomy and Materials Research Center,
Northwestern University, Evanston, IL, U. S. A.

(李国红 等译)

目 录

符号与缩语表

a	材料 A 和 B 的厚度
a_{nm}	展开系数
A	线的截面
A	位置间的绝对能量差
$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$	矢量势
A_{12}	交换常数
A_r	费米面极值截面面积
b, b_r	(原子 r 的)核散射长度
b_n	调制函数

B　Bloch 常数

$\boldsymbol{B}$　磁场

c　c 轴方向的晶格常数

$\bar{c}$　结中传播的电磁波的速度

$c(x)$　成分分布

C　常数

$C_A(n)$　A 层的浓度调制

$\mathscr{C}$　电荷共轭算符

d, d_1, d_2　膜厚

d_a　单层厚度

d_o　非磁层厚度

d_{cr}　Cr 层厚度

D　有效维度

D　交换劲度常数

D, D_A, D_B　电子扩散系数

D_z　沿 z 方向的有效扩散系数

e　电子电荷

E　总能量密度

E_c　临界能量

E_g　库仑隙

E_F　费米能

$E_{mn'}$　位置间的绝对能量差

f　角依赖形状因子

F　电场

F　热力学自由能

F_j　结构因子

F_n　止常态的热力学自由能

$F_M(+\boldsymbol{Q})$　与磁散射相关的结构因子

$F_N(\boldsymbol{Q})$　与核散射相关的结构因子

$F(z)$　对偶振幅

$\tilde{F}_\sigma$　Hartree 项引起的修正因子

g　Landé 劈裂因子

g_1　耦合常数

$g_n(\boldsymbol{r})$　归一化本征函数

g_ξ　函数

$g_\xi(r, r', \Omega)$　未归一化关联函数

$g(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', t)$　g_ξ 的傅里叶变换

$\mathscr{G}_\omega$　单粒子格林函数

h　膜厚的方均根涨落

H　霍尔系数

H　外场,沿 z 方向

H_c　矫顽力

H_i　内场

H_s　饱和场

$\mathscr{H}'$　微扰哈密顿

I_s　散射强度

j_m　Josephson 方程的参数

j_{sf}　s-f 交换积分

J　层间交换耦合

J　对应于原子总角动量的量子数

$J(\boldsymbol{q})$　交换耦合函数

k_F　费米波矢

k_z　波矢(膜面法向)

$\boldsymbol{k}_i$　入射光的波矢

K_s　表面各向异性

K_u　单轴各向异性常数

K_v　体积各向异性

$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$　核

$\mathscr{K}$　Wigner 时间反演算符

$\tilde{\mathscr{K}}$　$\mathscr{K}$ 的转置

l,l_1,l_2　平均自由程

L　体系尺寸

L_i　非弹性散射长度

L_H　回旋轨道直径

L_{th}　热长度

m　原子所在的双层的指标

$\mathbf{m}$　有效质量张量

$\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{m}}\right)$　倒易有效质量张量

M_s　饱和磁化强度

$\hat{\boldsymbol{M}}$　沿原子矩方向的单位矢量

n　电子密度

n　金属体积分数

n_c　n 的阈值

N　双层的数目

N_F　占据子带的数目

$N(E_F)$	局域化态密度
N_x, N_y, N_z	退磁因子
N_A	每双层的原子面数目
$N(\xi, \boldsymbol{r})$	局域态密度
$N(\xi)$	态密度
p, q	镜面度参数
p	弱局域化中的温度指数
p_n	调制函数
p, p_r	(原子r的)磁散射长度
p	SdH 振荡的周期
$P(m, n)$	磁振幅
$\boldsymbol{q}$	散射矢量
$\hat{Q}_j$	峰位
$\boldsymbol{Q}$	散射矢量
$\hat{\boldsymbol{Q}}$	沿散射矢量方向的单位矢量
$\boldsymbol{r}$	标记晶体中原子位置的矢量
$r(m, n)$	沿 c 轴的原子位置
R	跳跃距离
R	翻转率
$R_{\square}$	方块电阻
R_g	晶界折射系数
$R_m, R_{m'}$	局域化位
$\boldsymbol{R}$	位置算符
s	层厚
t	电导率起始指数
T	温度
T_0	常数
T_c	临界温度
T_c, T_{c0}	转变温度
$T_{c,\infty}$	体转变温度
$T(\boldsymbol{H})$	场依赖的转变温度
V, V_A, V_B	BCS 相互作用截断
$V(\boldsymbol{A})$	配对势
w	平均晶粒宽度
w	两个态间的能量间隔
$w_n(\boldsymbol{r})$	正常态平均场哈密顿的实际本征函数
W_{mm}	跳跃几率
$z(n)$	第 n 个原子的相对位置

$1/\alpha$	局域化长度
α	入射角
β	临界指数,扩散长度
γ	旋磁比
$\Delta(z)$	隙函数
ε	介电常数
θ	电子对平面的入射角度
θ	磁化强度和表面法向间的角度
θ,ϕ	磁化强度的极坐标
θ_D	德拜温度
λ	德布罗意波长
λ	平移指数
λ	波长
$\lambda(n_z)$	无量纲本征值
Λ	超晶格调制波长
μ_B	玻尔磁子
μ_l	局域磁矩
$\bar{\mu}$	传导电子极化度
ν	Matsubara 整数
ν_{ph}	声子频率
ξ	粗糙性相干长度
ξ	Ginzburg-Landau 相干长度
ξ_o	零温相干长度
ξ_n	正常态能量
ρ_f	薄膜电阻率
ρ_g	晶界散射对电阻率的贡献
ρ_∞	体电阻率
σ,σ_1,σ_2	体电导率
σ_2,σ_z	泡利矩阵
τ	电子弛豫时间
τ_i,τ_s	非弹性散射和自旋散射时间
τ_{so}	自旋-轨道散射时间
τ_ϕ	位相破坏时间
ϕ_0	磁通量子
$\phi_n(\boldsymbol{r})$	单粒子自洽本征函数
$\phi_{N\alpha}$	正常态平均场哈密顿的本征函数
Φ	总磁相移
Φ	相差

$\Delta\Phi$	振幅位相变化
$\chi(\boldsymbol{q})$	波矢依赖的磁化率
$\chi^{(p)}$	能带磁化率
Ψ	复序参量
ω	共振频率
ω	Matsubara 频率
ω_D	德拜截止能量
ω_0	Josephson 等离子振荡频率
ω_p	等离子振荡频率
Ω_n	本征值
Ω_L	自旋 Lamour 频率

AF	反铁磁的
AP	原子平面
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
DE	Damon-Eshback
FMR	铁磁共振
FWHM	半高峰宽
GL	Ginzburg-Landau
JK	Jin 和 Ketterson(1986)
LS	光散射
MBE	分子束外延
MSA	磁表面各向异性
QSE	量子尺寸效应
RE	稀土
RH	Rado 和 Hicken
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
rms	方均根
SdH	Shubnikov-de Haas
SDF	自旋密度泛函
SI	国际单位制
S-I	超导-绝缘体
SM	表面模
SQUID	超导量子干涉器件

· p. 464 ·

6.1 引　言

本章评述薄膜和人工多层膜的输运、磁性和超导性质，讨论的体系中至少有一种组元是金属。研究薄膜的主要科学动机之一是观察当某些基本电子尺度变得和膜厚可比时材料性质的变化。对于输运性质，一些相关的尺度包括德布罗意波长，平均自由程，标识电子局域化的各种尺度以及（磁场中的）回旋半径。在磁性体系中，相关的尺度是交换作用的范围，它是原子间距的量级。在超导体中，有两个相关的尺度：London 穿透深度和相干长度（配对相互作用本身的范围是原子间距的量级）。对薄膜电子性质方面大量的技术上的兴趣围绕着它们在电子和记录产业中现在和未来的作用：连接半导体器件的导线，具有记忆单元功能的磁性薄膜，以及预期在器件、连线和记忆元件三方面都有用的超导体。（虽然高温超导体对应用关系密切，它们将在本丛书的其它部分加以讨论）。

人工多层膜是在合适的基片上，用相互独立的靶，相继淀积两层（或多层）材料而成的结构。确切地说，假设我们有两种物质，A 和 B，包含在两个淀积靶中，两个靶依次产生材料蒸气流（或束）。这些束流对准基片。我们进一步假设在靶的上方有某种挡板或束流中断机制。调整档板的开关时间，使得平均厚度为 a 的材料 A 淀积完后接着淀积平均厚度为 b 的材料 B；然后整个过程重复 N 次。我们把这一结构记作 A/B。厚度 a 和 b 称为子层厚度，层厚 $a+b=\Lambda$ 称为超晶格（或成分）波长。形成的结构就叫做人工多层膜。这种结构也有其它名称，包括人工超晶格，成分调制合金（或箔），相干调制结构，分层超薄相干结构。厚度 a 和 b 可以从几个原子（或分子）平面厚到几百或几千个原子平面厚。具有很大子层厚度的材料更自然地属于复合材料，这里，我们对它不感兴趣。

理想的结构可以设想为其中厚度 a 和 b 严格不变，并且层间没有互扩散。如果每个子层包括整数个原子平面，两种组元在层界面处的原子间距和晶格对称性足够适配，人工超晶格将是单胞合适扩大的单晶。这一理想极限直觉上很吸引人，但是实际上很少实现。熟知的 GaAs/GaAlAs 半导体超晶格接近这一极限；然而，已制出的大多数人工超晶格体系对这一理想情况偏离甚远。事实上，面内原子间距有很大差异的材料，甚至面内对称性不同的材料，可以形成相当均匀的层状超晶格。作为一个例子（Schuller，1980），我们引用在 Nb(110) 面上生长 Cu(111) 面构成的超晶格（Cu 的晶格常数 $a=0.361$nm，Nb 的 $a=0.329$nm）。对照的有 Nb 和 Ta 构成的人工超晶格（Durbin 等，1981 和 1982），晶格常数的密配（0.329nm 对 0.330nm）表示这一金属体系近似为单胞扩大的单晶。

· p. 465 ·

两种组元形成高质量的多层结构是没有保证的。层间扩散（甚至化学反应）会抹去界面。人们希望两种组元彼此浸润得足够好，至少在亚稳态下如此，这样，它们将互相在对方上面延展开来。不过，我们必须记住，在宏观尺度，如果材料 A 与材料 B 浸润，材料 B 将不浸润于材料 A。岛状生长是共同的模式，特别对于绝缘体上生长的金属。因而，一般来说，制备金属/金属多层膜比制备金属/绝缘体多层膜容易。多层膜提供了一个把材料制成亚稳结构机会。如果一个不稳结构只比它的稳定形式自由能高一点，那么，可能通过与晶格适配（对称性和间距）的基片的界面相干性使不稳结构稳定（称为界面相干稳定化或赝形

生长)。

在人工多层膜中,我们可以调整子层厚度来匹配各种薄膜电子尺度。对于磁学性质,(相对于薄膜)大量界面的获得产生了更大的信号。

更多数目的参数和更大的材料总量使多层膜比薄膜有一定优越性,特别对记录和超导应用方面。

本章我们的主要重点将是描述材料的电子性质(输运、磁学和超导)以及薄膜和多层膜背后的物理,我们也将提到一些可能应用。

6.2 输运性质

6.2.1 尺寸效应

在合适条件下,薄膜的有限维度可以对电子结构和输运性质有强烈的影响,称为尺寸效应。Tellier 和 Tosser(1982)广泛讨论过薄膜中的尺寸效应,感兴趣的尺度是有效载流子的德布罗意波长 λ,平均自由程 l 和膜厚 d(或者对于超晶格来说,调制波长 Λ)。按照这些量的相对大小,薄膜或超晶格中的输运现象可以划分为几个区域:(i)经典区,其中 $\lambda<l\ll d$,电子被看成经典粒子,可用玻尔兹曼输运方程计算其输运性质;(ii)经典尺寸效应区,其中 $\lambda<<d<l$;(iii)量子尺寸效应区:$d\leqslant\lambda$。

6.2.1.1 经典尺寸效应

在经典尺寸效应区,薄膜表面对电子散射给出明显贡献。这一问题最早由 Thompson (1901)讨论,后来,Fuchs(1938)和 Sondheimer(1952)改进了 Thomson 的阐述。Fuchs 理论给出了下述薄膜电阻率与体电阻率 ρ_∞比的表达式:

· p. 466 ·

$$\frac{\rho_\infty}{\rho_f} = 1 - \frac{3}{2\chi} \int_0^1 du(u - u^3)\frac{(1-p)[1-\exp(-\chi/u)]}{1-p\exp(-\chi/u)} \tag{6-1}$$

其中,$\chi=d/l$,l 是体平均自由程,p 是镜面度参数,薄膜和厚膜极限下,有

$$\rho_f = \rho_\infty\left[1 + \frac{3}{8}(1-p)\frac{l}{d}\right](d \gg l) \tag{6-2a}$$

它给出了一个膜电阻率简单的 $1/d$ 关系,和

$$\rho_f = \rho_\infty \frac{4}{3}\frac{1-p}{1+p}\frac{l}{d}\frac{1}{\ln(l/d)}(d \ll l) \tag{6-2b}$$

Fuchs 理论用固定的镜面度参数规定了散射,这样过于简化了问题。事实上,镜面度依赖于电子相对平面的入射角 θ,Soffer(1967)引入了角依赖的镜面度参数:

$$p(\cos\theta) = \exp\left[-\left(\frac{4\pi h}{\lambda}\cos\theta\right)^2\right] \tag{6-3}$$

其中 h 是边界粗糙度的方均根值。然后把公式(6-3)代入公式(6-1),用了 $u=\cos\theta$。

经常的情况是基片-金属界面具有与金属-真空界面完全不同的特性。为描述这种情

况，引进了两个不同的镜面度参数(Lucas,1965)，渐进表达式为

$$\rho_f = \rho_\infty\left[1 + \frac{3}{8}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)\frac{l}{d}\right] \quad d \gg l \tag{6-4a}$$

和

$$\rho_f = \rho_\infty \frac{4}{3}\frac{1-pq}{(1+p)(1+q)}\frac{l}{d}\frac{1}{\ln(l/d)} \quad d \ll l \tag{6-4b}$$

这些公式和式(6-2)的对照表明 Fuchs-Sondheimer 表达式中的参数 p 是一个有效镜面度参数。

除了外延膜或单晶膜，薄膜中通常含有大量的晶界。Mayada 和 Shatzkes(1970)讨论了薄膜中晶界散射效应，他们假设电子是自由电子，晶界是垂直于膜面随机放置的面，这些面是部分反射的。涉及的参数有晶界反射系数 R_g 和平均晶粒宽度 w。在大 l 小 w 的极限下，晶界散射对电阻率的贡献 ρ_g 由下式给出：

$$\frac{\rho_\infty}{\rho_g} = 1 - \frac{3}{2}\frac{R_g}{1-R_g}\frac{l}{w} \tag{6-5}$$

实验上经常发现的是晶粒尺寸近似随膜厚线性增加，结果晶界散射给出了与膜厚成反比的电阻率，即有与 Fuchs 理论预言的相同的厚度依赖关系。从这一事实来看，用 Fuchs 理论导出重要的材料参数 $\rho_\infty l$ 时必须小心。测量宽温区范围内的行为有助于区分晶界散射和表面散射，所有的表面散射理论导出了明显依赖于温度的表面散射的贡献(所谓对 Matthiessen 定则的偏离)，面晶界散射理论表明没有这种温度依赖关系(Sambles，1983)。由于不连续和岛状结构对薄膜的输运性质有显著的影响，所以必须首先进行广泛的薄膜结构表征，这样，应用上述理论才有意义。

• p. 467 •

对于调制波长为 Λ 的超晶格，在经典尺寸效应区，可以类似 Fuchs 理论讨论薄膜那样，引进穿过界面的相干路径的类比几率，并忽略电子波的折射，来构造理论。对由金属 1 和 2 构成的无限层结构，如果各层厚度分别为 d_1 和 d_2，体电导率分别为 σ_1 和 σ_2，平均自由程分别为 l_1 和 l_2，Carcia 和 Suna(1983)导出了下述电导率 σ 的表达式：

$$\begin{aligned}\sigma\Lambda = {} & d_1\sigma_1 + d_2\sigma_2 \\ & + [(l_2\sigma_1 + l_1\sigma_2)p - l_1\sigma_1 - l_2\sigma_2]\cdot I - (1-p^2)[\sigma_1 l_1 J_1 + \sigma_2 l_2 J_2]\end{aligned} \tag{6-6}$$

其中积分 I, J_i 定义为

$$I = (3/2)\int_0^1 \mathrm{d}u\, u(1-u^2)(1-e_1)(1-e_2)/(1-p^2e_1e_2) \tag{6-7a}$$

$$J_1 = (3/2)\int_0^1 \mathrm{d}u\, u(1-u^2)(1-e_1)e_2/(1-p^2e_1e_2) \tag{6-7b}$$

$$J_2 = (3/2)\int_0^1 \mathrm{d}u\, u(1-u^2)(1-e_2)e_1/(1-p^2e_1e_2) \tag{6-7c}$$

并且

$$e_i = \exp(-d_i/l_iu) \tag{6-7d}$$

Pd/Au 多层膜在 77K 下的电阻率用公式(6-6)拟合过(图 6-1)。

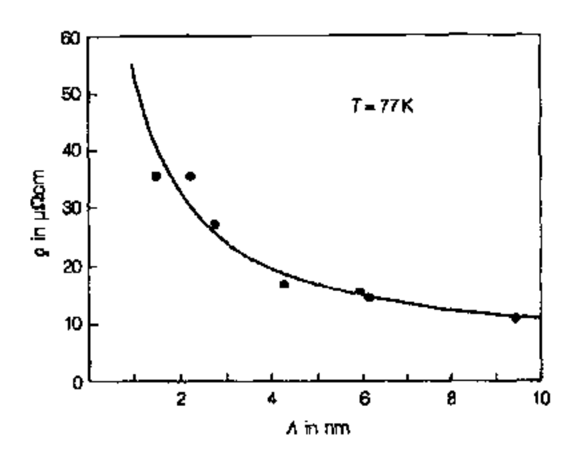


图 6-1　77K 下 Pd/Au 薄膜的电阻率。实线是按公式(6-6)计算的(引自 Carcia 和 Suna,1983)

6.2.1.2　量子尺寸效应

当膜厚与德布罗意波长 λ 可比时,导带和价带将劈裂为子带,垂直膜面的波矢 k_z 将近似按 $N\pi/d$ 量子化。这导致了所谓量子尺寸效应(QSE),这一效应已有理论预言(Lifshitz 和 Kosevich,1953),并在许多涉及薄膜中电子的现象上有实验报道。随膜厚的增加,邻近子带能级相继穿过费米面,从而,QSE 导致费米能 E_F、E_F 处的电子密度、功函数、电阻率和各种热力学量随膜厚的振荡变化。Rogers 等(1987)用无限及有限方势阱模型讨论过薄膜中费米能和态密度的 QSE,典型的费米能与厚度的关系示于图 6-2 中。数值结果显示,(对于两种模型)振荡周期由 $\Delta d=\lambda/2=\pi/k_F$ 给出,与膜厚无关。Schulte(1976)进行了更复杂的计算,在凝胶近似下,应用密度泛函方法,自洽地计算了金属薄膜中功函数与膜厚的关系。Feibelman 和 Hamann(1984),Ciraci 和 Batra(1986),以及 Rogers 等(1989)在计算中以一种完全自洽的方式计入了分离格点。

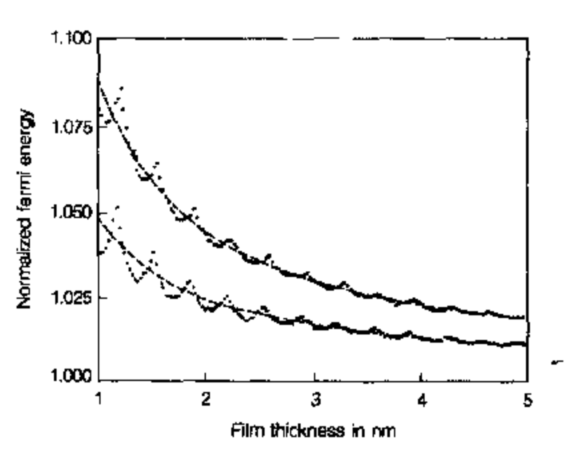


图 6-2　作为膜厚函数的归一化的费米能。方势阱深度分别为 10eV(上曲线)和 5eV(下曲线)(引自 Rogers 等,1987)

• p. 468 •

在由导电层和绝缘层交替构成的超晶格中,当绝缘层构成的势垒足够高、足够宽,可以把载流子限制在导电层中,并且载流子寿命的倒数相对能级劈裂是小量时,也存在 QSE。Ivanov 和 Pollmann(1979)采用基于散射理论的 Green 函数的方法来研究超晶格体系中的 QSE,他们计算了具有不同势垒宽度的模型 GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ 超晶格的能带结构,结果由图 6-3 所示,从中我们看到当势垒厚度大于 8.5nm 时,折叠的超晶格能带演变成分离的能态,清楚地表明了超晶格中存在 QSE。实验上 GaAs/GaAlAs 中 QSE 的存在首先由 Tsu 和 Esaki(1973)在隧道实验中观察到。

人们期待 QSE 更多地与半导体和半金属相关(参见 Ando 等的综述,1982),而不是与金属相关。对于后者,难以看到 QSE 的原因是难以制备足够薄的连续金属膜,这种膜要限于有大镜面度参数 p 的平行表面之间。因而,QSE 实验的成功依赖于薄膜的制备技术。通常,外延膜以两种模式生长。具有低表面能的金属有时可以按一层一层的模式生长在高表面能的金属上(Frank-van der Merwe 模式)(Beuer 和 van der Merwe,1986)。在绝缘体和半导体基片上,金属总是通过孤立核的形成来生长的(Volmer-Weber 模式),膜只有达

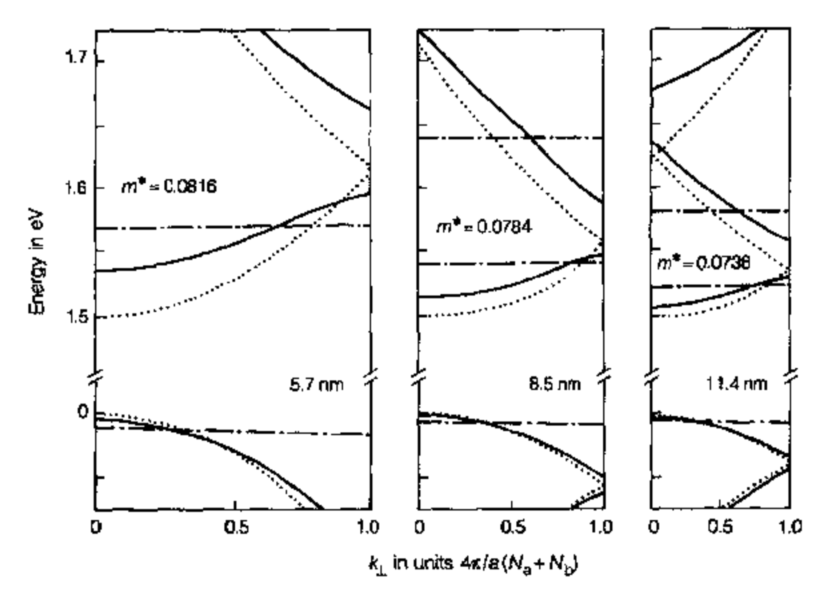


图 6-3 厚度不同的 GaAs 层在垂直(100)层面方向的超晶格能带与相应的(折叠)体能带(点线)的对照。实线代表 1.1nm 厚的势垒(8 个双层)时的超晶格带，点划线代表 8.5nm 厚势垒(60 个双层)时的超晶格带(引自 Lvanov 和 Pollmann,1979)

到临界厚度时才成为连续的，临界厚度依赖于金属、基片和淀积条件。在任何情形下，薄膜都按(至少)一个单层的厚度来生长，而不是连续地增加。振荡的电阻率可以包括两部分的贡献：来自表面导致的振荡的部分，这由于有效镜面度参数 p 和 q 随厚度的振荡变化，以及与真正的 QSE 相关的部分。由于 d 只能按单层厚度 d_0 的倍数增加，并且 d_0 和 λ 一般情况下是非公度的，所以 QSE 的条件只在有限厚度范围 $m_1d_0 \leqslant d \leqslant m_2d$ 内满足，而 $md_0 = n\lambda/2$。经常使用的 ρ 中规则的锯齿状振荡的图像(这基于膜厚是连续变化的)是不现实的。图 6-4 给出了生长在 Si(111)表面上的 Pb 膜的振荡电阻率(Jalochowski 和 Bower1988)，在前 4 个单层的生长过程中没有看到振荡，在这一厚度的结构转变之后，出现了周期为 1 个单层的弱但很清晰的振荡。下面我们总结一下超薄金属薄膜电输运的研究。

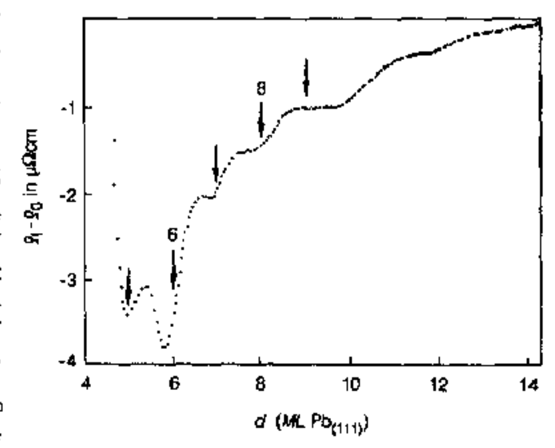


图 6-4 生长在 Si(111)(7×7)上的 Pb 膜在 95K 下电阻率差($\rho_f - \rho_0$)对厚度的函数

• p. 469 •

Tesanovic 等(1986)讨论了表面散射对薄膜中量子输运的影响。用薄膜厚度的方均根涨落 h 和粗糙相干长度 ξ 表征的表面轮廓的变化，在他们的模型中，变换为作用在某一体系的量子态上的一组赝势，这一体系具有同样的平均厚度，但有平滑的表面。膜的电阻率为

$$\frac{\rho_\infty}{\rho} = \frac{1}{N_F}\sum_{n=1}^{N_F}\left[1 + \frac{l}{l_{\max}}n^2\right]^{-1} \tag{6-8}$$

其中 N_F 是占据的子带数目($N_F \simeq k_F d\pi$)，另外 $l_{max}=6\pi(N_F^2/k_F^2h^2)d$。这一表达式描述了从杂质散射主导区($d/l \gg 1$)到表面散射主导区($d/l \ll 1$)的过渡。图 6-5 给出了理论式(6-8)和 Hensel 等(1985)实验结果的对比，实验在大的厚度范围 $6 \leqslant d \leqslant 110$nm 内测量了 $l \sim 100$nm 的外延生长的单晶 $CoSi_2$ 薄膜电阻率对膜厚的函数。计入自旋依赖的界面粗糙散射后，Tesanovic 等的模型被推广来决定在 Fe/Cr 磁性超晶格中观察到的巨磁阻的起源(Levy 等，1990a)。

• p. 470 •

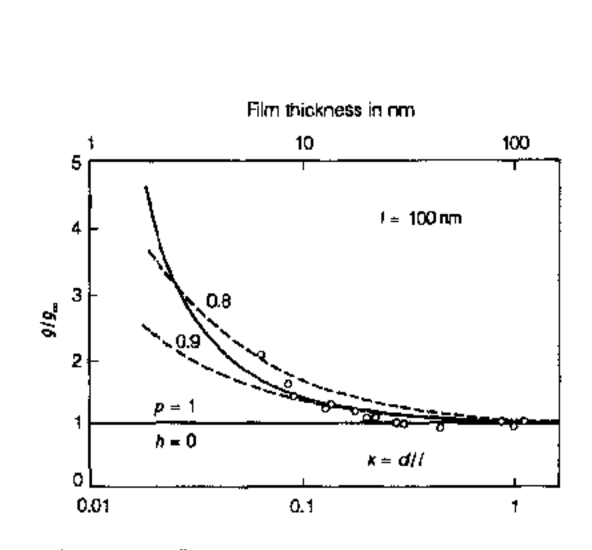


图 6-5　$CoSi_2$ 膜的电阻率-厚度关系。空心圈是实验值，实线是用 Fuchs 理论在不同的镜面度参数 p 下计算的(引自 Tesanovic 等，1986)

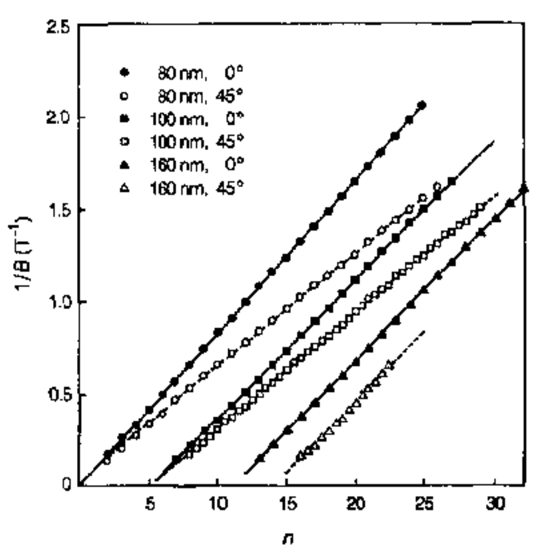


图 6-6　三个不同厚度的灰锡膜的 SdH 振荡节点位置随量子数 n 的变化(引自 Song 等，1990)

目前，我们对中间区域(其中相关的有几个尺寸量子化的子带)量子输运的知识还有限。细致的散射机制不可避免地使基于电阻率测量的实验复杂化。Shubnikovde Haas (SdH)效应是探索量子输运中维度渡越的有力途径，因为振荡的周期只依赖于费米面的拓扑结构，由 $P=\Delta(1/B)=2\pi e/\hbar A_e$ 给出，其中 A_e 是垂直于场 B 的费米面的极值截面积。在量子尺寸效应区，对 MBE 生长的灰锡膜，Song 等(1990)系统研究了 SdH 振荡对膜厚、温度和磁场(幅度和方向两方面)的关系，膜厚范围从 80nm 到 160nm，对应于 4—10 个尺寸量子化的子带。2D 特性的关键检验之一是当场偏离膜面法线方向时振荡的行为，严格的 2D 体系具有的振荡性质只涉及场的法线方向的分量(Fang 和 Stiles，1968)。在图 6-6 中，画出了振荡最大处的 $1/B$ 值对场在相对平面法向 0°和 45°时量子数 n 的图，对 160，100 和 80nm 厚的样品，比值 $P(45°)/P(0°)$ 分别为 1.0，0.82 和 0.74，接近严格 2D 带预期的值[$P(45°)/P(0)=\cos\theta=0.707$]。从面，数据显示随膜厚的减小，发生了渐进的 3D-2D 转变。

6.2.2　局域化/相互作用效应

6.2.2.1　引言

在固体中存在着各种程度的无序，从弱无序极限到例如非晶相的强无序极限。结果是

固体的电子结构和输运性质可以有强烈的改变。在这些无序材料中,电子平均自由程可以接近原子间距;玻尔兹曼方程在这一极限下不再适用了。

· p. 471 ·

正如 Anderson(1958)首先指出的,无序的一个重要后果是电子可以变成局域的,即在空间上限于某一区域(这一区域可以像单个原子位那样小)。Mott(1967)后来基于金属电导率最小值的 Ioffe 和 Regel(1960)极限($k_Fl\sim1$)发展了迁移率边的概念,他建议局域态和扩展态由一称为迁移率边的临界能量分开,它标志着金属和绝缘体之间的转变(Mott 和 Davis,1979)。并争辩说有一个最小金属电导率,在 3D 情形下为

$$\sigma_{\min}^{3D}\approx\left(\frac{e^2}{3\hbar a}\right)\Gamma^2 \tag{6-9}$$

其中 $\Gamma\sim1/3$(但依赖于配位数),并且,在 Loffe-Regel 极限下 $a\sim1/k_F$。在 2D 时,

$$\sigma_{\min}^{2D}\approx0.1e^2/\hbar \tag{6-10}$$

1D 系统中,甚至弱无序($k_Fl\gg1$)也能把所有的态局域化,这由于量子干涉效应(弱局域化),它是与强局域化不同的量子力学效应(Mott 和 Twose,1961)。

许多年来,Mott 论断没有受到严重挑战,例外的是 Webman 和 Cohen(1975)把金属-绝缘体转变看成嵌在绝缘介质中的金属区域的经典逾渗问题,而不是内禀的量子现象。逾渗理论说起始点 $\sigma(0)\propto(n-n_c)^t$,$t=1.8$,其中 n 是金属体积分数,n_c 是相应的阈值。局域化转变的标度理论(Abrahams 等,1979),也对最小金属电导率的概念投入一些怀疑。对 3D,$\sigma(0)$有一个连续的、尽管是临界的起始点 $\sigma(0)=\sigma_0(n/n_c-1)^t$,$t$ 估计为 4。图 6-7 给出了关于电导率起始点的建议的各种模型。

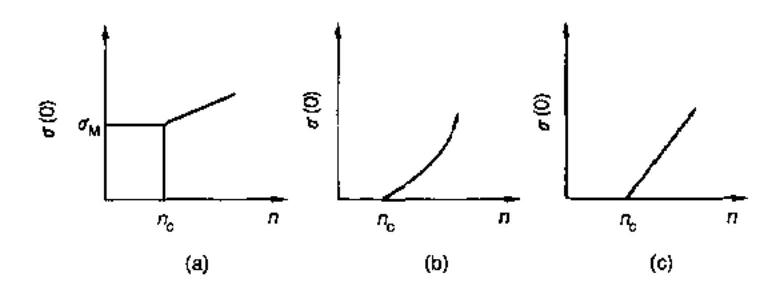


图 6-7 关于电导率起始点的建议的各种模型。(a)Mott;(b)经典逾渗;(c)标度理论

标度理论的重要结果是没有真正的金属行为;在 2D 体系中,无论无序怎样小,当体系尺寸 L 按比例缩小时电导率要么对数减小(弱局域化),要么指数减小(强局域化)。2D 体系中弱局域化向强局域化的渡越没有 3D 体系中的金属-绝缘体转变锐,然而出于实验的目的,它可以像迁移率边。Abrahams 等的标度理论之后,有许多理论和实验研究致力这一问题,并有全面的综述可供参考(Lee 和 Ramakrishnan,1985;Bergmann,1984;Kromer 等,1985)。

局域态存在的判据是有限的局域化长度(波函数的衰减长度)以及 $T\to0$ 时直流电导率的系综平均为零。依赖于无序的程度,实质上有两个极限情形:强局域化区和弱局域化区。

· p. 472 ·

6.2.2.2 强局域化区

在强局域化区,传导电子经受无序导致的束缚,声子和其他电子可以为电子在局域态间跳跃提供必要的矩阵元和能量,这些局域态具有量级为 k_BT 的能量差。我们可以区分以下三种输运过程。

第一,电子可以被激活到迁移率边上,导致:

$$\sigma \propto \exp[-(E-E_c)/k_BT] \tag{6-11}$$

第二,近邻局域态间发生激活,这样,最近邻激活电导率有下面形式:

$$\sigma \propto \exp(-w/k_BT) \tag{6-12}$$

这里 w 是这种态之间的特征能量间距,对 D 维情况,$w \sim \alpha^D/N(E_F)$;$N(E_F)$是局域态的态密度,$1/\alpha$ 是局域化长度。

最后,我们有如下解释的变程跳跃。随着与一个局域态距离的增加,发现另外一个能量几乎相同的态的几率更大。在这些态间的跳跃是能量有利的。电子输运实质上由电子从 R_m 处的一个局域位到 $R_{m'}$ 处的另一局域位间跳跃的几率 $W_{mm'}$ 决定,这由隧穿项和声子项的乘积给出,即

$$W_{mm'} \sim \exp\left(-2\alpha R_{mm'} - \frac{E_{mm'}}{k_BT}\right) \tag{6-13}$$

其中 $R_{mm'} = |R_m - \boldsymbol{R}_{m'}|$,$E_{mm'}$ 是位置间的绝对能量差。对 3D 情形,电导率的温度关系是

$$\sigma(T) = \sigma_0(T)\exp(-A/T^{1/4}) \tag{6-14}$$

并且

$$A = 2.1[\alpha^3/k_BN(E_F)]^{1/4} \tag{6-15}$$

另外

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{(32\pi)^{1/2}}\nu_{ph}\left[\frac{N(E_F)}{\alpha k_BT}\right]^{1/2} \tag{6-16}$$

其中 ν_{ph} 是特征声子频率。对 2D 情形,有

$$\sigma(T) = \sigma_0\exp[-(T_0/T)^{1/3}] \tag{6-17}$$

T_0 是一常数,为

$$T_0 = C^3\alpha^2/k_BN(E_F) \tag{6-18}$$

其中 C 是量级为 1 的常数。

变程跳跃在例如 a-Si 或 a-Ge 这些材料中被观察到(Knotek,1975)。采用 $1/\alpha \sim 1$nm 通常得到 a-Si 的 $N(E_F) \sim 10^{18}-10^{19}/\text{cm}^3 \cdot \text{eV}$,跳跃距离 $R=[9/8\pi\alpha N(E_F)k_BT]^{1/4}$ 在 100K 时估计为 $R \sim 8$nm。

在 2D 情形,变程跳跃给出正比于温度的霍尔系数(当没有库仑相互作用时)(Boettger 和 Brykskin,1985)。

在强局域化区,库仑相互作用的效应是显著的,它在态密度中引进了所谓库仑隙(Pollak,1980)。单电子跳跃几率被库仑隙减小,在公式(6-13)跳跃几率中,人们必须用库仑隙 E_g 代替 $E_{mm'}$,不过,按照 Pollak 的说法,在有电子-电子相互作用时,多重跳跃可以有非零的跃迁率,电导由类似式(6-17)的表达式给出(Boettger 和 Brykskin,1985)

6.2.2.3 弱局域化区

局域化效应

弱局域化的主要特征之一是随温度的降低电导率减小。当两个波包在介质中沿相反的方向穿过同一闭合路径时，相长干涉，从而增强了返回原点的几率（相对于 Drude 值），出现弱局域化。弱局域化对电导给出的贡献依赖于维度、磁场和各种电子散射时间。理论预言零场下依赖于维度的电导率为（Lee 和 Ramakrishnan，1985）

$$\sigma_{3D}(T) = \sigma_0 + \frac{e^2}{\hbar\pi^3}\frac{1}{a}T^{p/2} \tag{6-19a}$$

$$\sigma_{2D}(T) = \sigma_0 + (\alpha p)\frac{e^2}{2\hbar\pi^2}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{6-19b}$$

$$\sigma_{1D}(T) = \sigma_0 - \frac{ae^2}{\hbar\pi}T^{-p/2} \tag{6-19c}$$

其中 p 是作为参数的指数，来表征非弹性散射长度 L_i 的温度关系，$L_i \propto T^{p/2}$。p 的值通常在 1（电子-电子散射）和 2（电子-声子散射）之间（Uren 等，1981）。当存在强自旋-轨道散射时，量子扩散给出减小的回波几率，称为弱反局域化效应（Bergmann，1984）。其后果是公式（6-19b）中的 $\alpha=-1/2$，而如果自旋-轨道散射可以忽略，$\alpha=1$。

对出现弱局域化的 2D 薄膜，Hikami 等（1980）导出了垂直磁电阻的一般情形，Maekawa 和 Fukuyama（1981）进行了进一步研究。Fukuyama（1981）处理了平行场下的磁电阻。

相互作用效应

Abrahams 等（1979）提出他们的局域化标度理论不久，Altshuler 和 Aronov（1979）预言了另一种与无序有关的对电导率的量子修正，它基于涉及电子-电子关联的完全不同的理论，导致的修正总结如下（Lee 和 Ramakrishnan，1985）：

$$\delta\sigma_{1D}^{I} = -\frac{1}{A}\frac{e^2}{2\pi\hbar}\left(4 - \frac{3}{2}\tilde{F}_\sigma\right)\left(\frac{D}{2T}\right)^{1/2} \tag{6-20a}$$

和

$$\delta\sigma_{2D}^{I} = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar}\left(2 - \frac{3}{2}\tilde{F}_\sigma\right)\ln(T\tau_e) \tag{6-20b}$$

$$\delta\sigma_{3D}^{I} = -\frac{e^2}{4\pi^2\hbar}\frac{1\cdot 3}{\sqrt{2}}\left(\frac{4}{3} - \frac{3}{2}\tilde{F}_\sigma\right)\left(\frac{T}{D}\right)^{1/2} \tag{6-20c}$$

其中 A 是线的截面积，$\tilde{F}_\sigma$ 是由于 Hartree 项修正因子，它量度屏蔽的程度（当屏蔽完全时为 1，没有屏蔽时为 0）。从而，2D 中库仑相互作用也导致电导的 $\ln T$ 关系，这一反常的根源是无序金属中电子-电子相互作用是推迟的这一事实；无序金属中电荷分布的突然变化不能被迅速屏蔽。在干净金属中，自由电子可以在量级为 ω_p^{-1}（等离子频率）的时间内响应（屏蔽）；在很脏的金属中，响应被电子的缓慢扩散所推迟。无序金属中电子-电子相互作用产生非平庸的修正，它是依赖参数 λ/l 的小量，并依赖于温度、外场和样品尺寸。这种修正必须不仅适用于输运，而且适用于热力学量和费米能级处的电子态密度。这与纯金属的情形十分不同，那里低温下的相互作用只作为电子谱参数的重整化而出现。

在实际体系中,局域化和相互作用效应都存在。在最低级近似下,两种效应被认为是简单相加的(Lee 和 Ramakrishnan,1985)。所以简单从电阻的温度关系来区分这两种效应是困难的。然而,两个理论预言了不同的磁阻和霍尔效应的行为,例如,局域化效应(当没有自旋-轨道耦合时)给出负磁阻,与相互作用效应预言的相反。很高的磁场也可以用来分离这两种效应,通过压制弱局域化效应,使得回旋轨道直径[$L_H=(\hbar/eH)^{1/2}$]成为相关的尺度来代替非弹性散射长度 L_i。在 2D 情形,弱局域化的存在不改变霍尔系数,但确有来自库仑反常的修正 $\delta R_H/R_H=2\delta\sigma_I/\sigma$(Altshuler 等,1980)。

在弱局域化理论中,维度扮演了重要角色。量子扩散的基本要求是电子波函数具有某种相位相干性,因此,2D 行为的条件是膜厚 d 比相干尺度要小。对局域化效应,条件是 $d<L_\varphi=(D\tau_\varphi)^{1/2}$,其中 L_φ 是相位破坏长度,相位破坏时间 τ_φ 由 $1/\tau_\varphi=1/\tau_i+2/\tau_s$ 给出,这里 τ_i 和 τ_s 分别是非弹性散射和自旋散射时间。对相互作用效应,条件是 $d<L_{th}=(\hbar D/k_BT)^{1/2}$,$L_{th}$是热长度。从而,随薄膜厚度、温度或磁场的增加,上述条件可能被破坏,导致 2D-3D 过渡。

结合公式(6-19)和(6-20),2D 中由于相互作用和局域化效应的电导率修正可以写成:

$$\sigma(T)=\sigma_c+C\frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\ln\left(\frac{T}{T_c}\right) \tag{6-21}$$

其中系数 $C=\alpha p+1-3/4\tilde{F}_\sigma$ 表征了局域化和相互作用的强度。实验上,在各种材料中,在从几十 Ω/□到几千 Ω/□相当宽的范围的 $R_\square$ 值上都观察到了的 $\ln T$ 关系,如图 6-8 所示(White 和 Bergmann,1989)。

磁电阻可以作为有用的诊断工具用来区分局域化和相互作用效应,并用来决定不同的散射时间。图 6-9 是一个极好的例子,它给出了覆盖有亚单层厚度 Au 的 Mg 膜中测得的磁电导(覆盖 Au 是为了改变自旋-轨道相互作用)。从不同温度下测得的磁电阻可以导出非弹性散射时间及其温度关系,图 6-10 是对 Bi 膜的典型结果(Komori 等,1983),大致趋势与预期的一致,即,低温下由于电子-电子相互作用 $p\sim1$,高温下电子-声子散射主导 $p\sim2$。

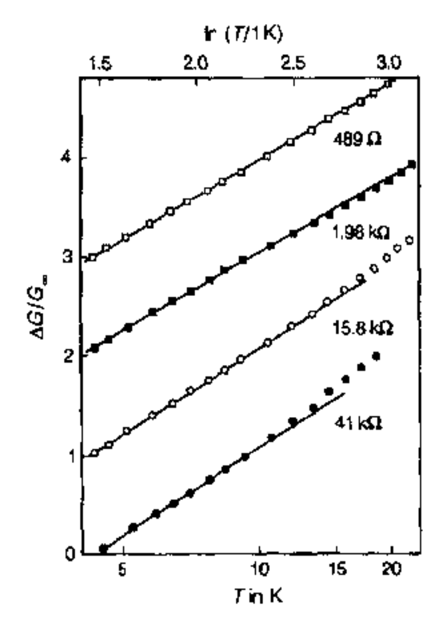


图 6-8　四个 Cu 膜的电导-ln(T)图。注意电导尺度被平移了(引自 White 和 Bergmann,1989)

局域化和相互作用效应也在各种超晶格体系中被观察到,例如,PbTe/Bi(Shin 等,1984),CdTe/Bi(Divenere 等,1988),NbTi/Ge(Jin 和 Ketterson,1986)和 HgTe/CdTe(Moyle 等,1987)。因为缺乏完整的理论,大多数据基于简单的归一化层假设进行分析。在某些情形下,为了对比理论和实验结果,必须假定活跃层数(比实际超晶格周期数少)(Szott 等,1989)。超晶格结构提供的有力因素之一是通过调整层间耦合可以探索 2D-3D 过渡;随着层间耦合增强,

有效维度增加，导致了局域化/相互作用现象中的维度过渡。

• p. 475 •

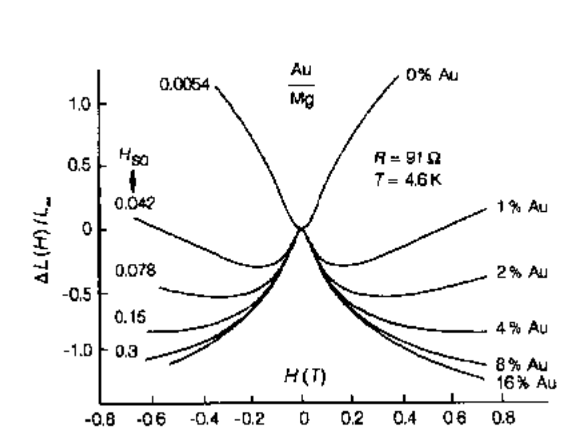


图 6-9 覆有亚单原子层 Au 的 Mg 膜的磁阻。数值标记表示单层的百分数(引自 Bergmann，1984)

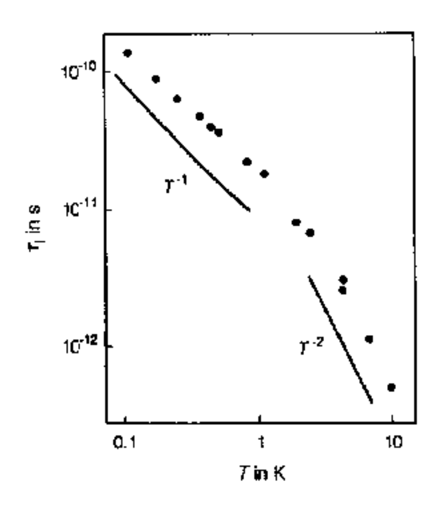


图 6-10 Bi 膜中的能量弛豫时间(引自 Komcri 等，1983)

各向异性体系

Bhatt 等(1985)描述了无序各向异性金属体系中输运的一般公式，涉及各向异性的扩散张量 $D_{\mu\nu}$。他们发现，由局域化效应和最低级电子-电子相互作用贡献导致的依赖于标度的电导率的修正项有与玻尔兹曼电导率相同的各向异性，从而，各向异性可以作为因子提出，吸收到重整化的扩散长度中。例如，在 2D 情形下，来自局域化的电导率的 $\ln T$ 项是

• p. 476 •

$$\Delta\sigma_{\mu\mu}(T) = \frac{p}{2}\frac{e^2}{\pi^2\hbar}\frac{\sigma_{\mu\mu}}{\bar{\sigma}}\ln T \tag{6-22}$$

其中 $\mu = x, y$，并且 $\bar{\sigma} = (\sigma_x\sigma_y)^{1/2}$。类似地，在垂直磁场中，微分磁电导在 x, y 方向上是相同的，即

$$\frac{\delta\sigma_{xx}(H)}{\sigma_{xx}(0)} = \frac{\delta\sigma_{yy}(H)}{\sigma_{yy}(0)} \tag{6-23}$$

玻尔兹曼电导率和修正项各向异性的等同性与 Bishop 等(1984)在各向异性的 Si 金属-氧化物-半导体场效应晶体管上的实验结果一致。

Szott 等(1989)讨论了超晶格中平行和垂直电导率的弱局域化修正。超晶格微带由带宽为 w 的紧束缚模型描述，发现电导率修正的形式类似于基于有效扩散张量理论预言的结果(Bhatt 等，1985)，然而，z 方向(超晶格轴向)的有效扩散系数 D_z 具有不同的特征：

$$D_z = \frac{\tau}{8}\left(\frac{w\Lambda}{\hbar}\right)^2 \tag{6-24}$$

只要 $E_F > w$，它与载流子密度无关。对这种情形，我们有下述有用的局域化修正标度关系：

$$\frac{\delta\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{\delta\sigma_z}{\sigma_z} \tag{6-25}$$

Xue 等(1989)处理了具有各向异性对角无序的局域化转变，主要涉及层状体系。Li 等

(1989)用有限尺寸标度方法研究了各向异性的紧束缚模型。

上述理论的实验验证还是一项挑战，它依赖于模型体系的仔细选择。

6.2.3 垂直输运

自从 Esaki 和 Tsu(1970)关于超晶格的独创性提议，这些结构中，特别是半导体超晶格中的垂直输运成为热情研究的课题(Chang 和 Giessen，1985)。

理想的超晶格由量子阱周期重复构成，其间由窄势垒相间隔。由于量子阱间的强烈耦合，其中的电子态是完全退定域化的，它们的能量分布在微带中。这些超晶格微带中有趣的输运性质，例如 Bloch 振荡，是基于 Bloch 态是很好定义的这一假设。然而，在实际的超晶格中，由阱宽和势垒高度涨落引起的对理想周期性的偏离，减弱耦合并导致一定程度的局域化，从而减小超晶格波函数的相干长度。在强局域化下，相干性将减少到几个周期，极限情况下，为一个单量子阱(Lang 和 Nishi，1985；Littleton 和 Camley，1986)。

在超晶格方向上加一电场也能导致局域化，通常区分出不同的输运区域。在低场下，电流随场线性增加(迁移区)。按照 Esaki 和 Tsu(1970)，当电子分布探测到微带的负质量区时，预计随场的增加电流减小。发生负微分电导的条件是

$$F > \hbar/e\Lambda\tau \tag{6-26}$$

• p. 477 •

其中 τ 是散射时间，Λ 是调制波长。采用经典玻尔兹曼方法和紧束缚能带模型，如 $E_z=E_0-w/2\cos(k_z\Lambda)$，沿超晶格方向的电流密度为(Lebwohl 和 Tsu，1970)

$$j_z = n\left[\frac{e^2F}{m(0)}\right]\left[1+\left(\frac{2\pi eF\tau}{\hbar k}\right)^2\right]^{-1}h \tag{6-27}$$

其中 n 是电子密度，$m(0)=2(\hbar k/2\pi)^2/w$，并且当 $E_0-w/2\leqslant E_F\leqslant E_0+w/2$ 时，有

$$h=\frac{1}{2}\frac{x-\sin x\cos x}{\sin x - x\cos x} \tag{6-28a}$$

当 $E_F>E_0+w/2$ 时，有

$$h=\frac{1}{4}\frac{w}{E_F-E_0} \tag{6-28h}$$

其中 $x=\cos^{-1}[2(E_0-E_F)/w]$。

在电场中，电子波函数扩展在几个周期上(量级为 $w/e\Lambda F$)，并且能量相差 eF，这就是所谓 Stark 梯子[图 6-11(a)](Wannier，1960；Kazarinov 和 Suris，1972；Leo 和 Movaghar，1988)。因此，当场增加时，波函数在空间上变得愈加局域化，直到它们缩到一个量子阱的极端情况，这时

$$F > w/e\Lambda \tag{6-29}$$

在这一极限下，超晶格由等同的孤立量子阱的梯子构成[图 6-11(h)]。由于 Stark 梯态空间的空间交叠随场的增加而减小，伴随有跳跃矩阵元的减小，通过这一区时预期电流减小。在光学实验中(Mendez 等，1988；Voisin 等，1988)观察到导致 Stark 梯量子化的完全局域化。图 6-12 给出了异质结超晶格结构的 I-V 特性，具有负微分电导。

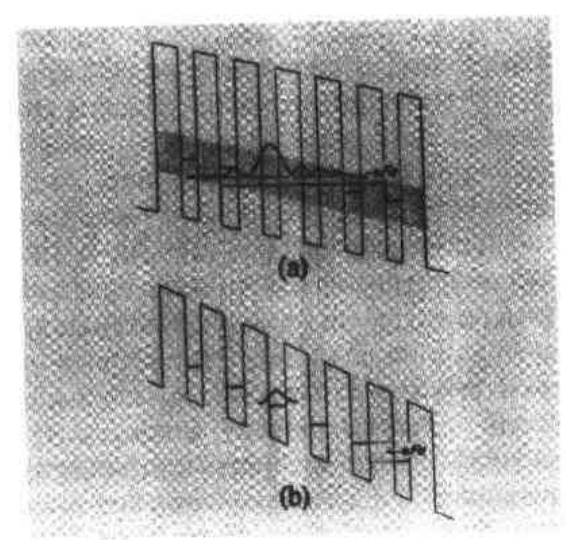


图 6-11　外加电场中异质结超晶格的导带示意图。(a) 电子态扩展在几个周期上；(b) 在很高的偏压下，电子态限制在单量子阱中(引自 Baltram 等，1990)

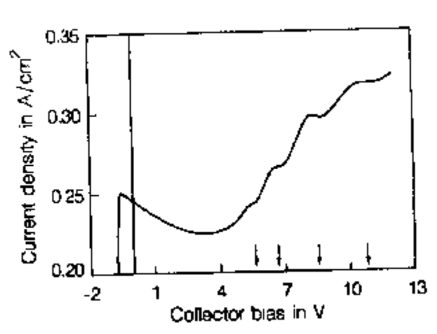


图 6-12　15K 下，发射极电流恒定时，集电极电流密度与集电极偏压的关系。箭头指出计算的共振偏压位置(引自 Baltram 等，1990)

· p. 478 ·

与半导体超晶格相反，金属超晶格中的垂直输运没有受到什么注意，这主要由于和这些结构相关的技术困难(结构不规则性，小的结电阻等)，尽管课题的重要性是显然的。Song 和 Ketterson(1990)研究了一系列 Si/Nb 超晶格的垂直电导，发现随 Si 层厚度或温度的变化，垂直电导系统地改变其行为，即当 Si 层厚度减小时，从声子协助跳跃变为弱局域化，在低温下由量子力学隧穿所支配。测得的垂直于膜面的电阻率的各向异性比可以超过 10^5(图 6-13)，在具有和不具有上下厚 Nb 电极的 Si/Nb 多层膜中也观察到垂直和面内电阻转变的各向异性的逾渗行为(Song 和 Ketterson，1990)

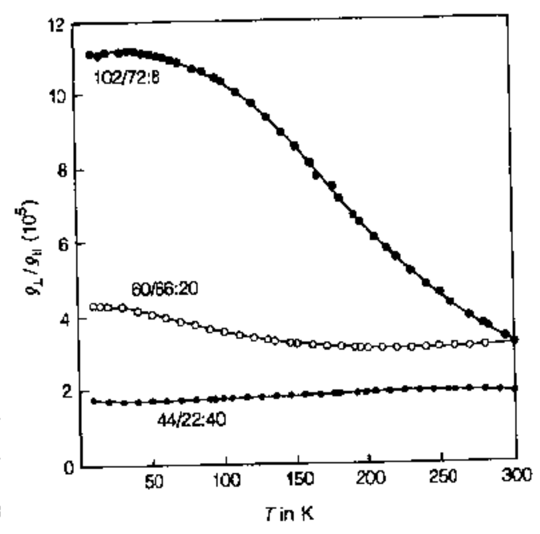


图 6-13　三个 Si/Nb 超晶格在 10K 到 300K 间垂直和面内电阻率的各向异性比(引自 Song 和 Ketterson，1990)

6.3　磁　　性

6.3.1　引言

薄膜和超晶格的磁特性无论是在理解磁性的物理过程还是在各种工艺应用方面，都引起了人们的兴趣。可能的应用包括薄膜记录磁头和多种的磁记录材料(平行磁记录、垂

直磁记录和磁光记录等等)，所有这些材料对磁性都有着各自的要求。薄膜的磁光特性将在本卷的第 7 章加以讨论。

目前，磁性超晶格(至少含有一种磁性成分)是研究得最广泛的一类超晶格系统。最早的对于成分调制 Cu-Ni 材料的磁测量是 Hirsch 等人于 1964 年报道的。后来，受 Thaler 等人(1978)对 Cu/Ni 多层膜研究的促进，在理论和实验研究方面均有大量文献出现。这种对磁性超晶格研究兴趣的快速增大主要基于以下几个原因：

(1) 大量的界面有利于表面磁性和表面各向异性的观察。

(2) 可以研究超薄磁性膜，引入的附加膜厚度(干涉层厚)易于研究可能的二维磁性及各种层间耦合机制。

(3) 超晶格结构作为一个整体，存在着研究它的磁性集体模式的可能性。

(4) 多种材料(磁性、非磁性、金属、绝缘体及超导体等)的大量可能的组合，以及制备具有近乎于原子水平平滑度的界面的超晶格的能力，为制造有应用价值而又具有特殊要求特性的新磁性材料提供了许多机会。

• p. 479 •

在磁性超晶格中的磁性成分，可以是 3d 过渡族金属(Cr，Fe，Co，Ni)，也可以是稀土族金属，重稀土金属具有比较大的磁矩。六个稀土金属中除 Gd 是在居里温度 $T_c \approx 16$℃时直接进入铁磁相，其余的五个——Tm，Er，Ho，Tb 和 Dy——只有在经过中间的反铁磁相之后在低温下才变为铁磁性。由于引起轨道和自旋磁矩的 4f 电子受到外层传导电子的强烈的屏蔽作用，稀土的磁性具有局域性质。对于磁结构和层间耦合的研究占据了目前研究工作的很大一部分。

磁性可被分作两种类型：静磁性(磁化强度、磁滞现象等)和动态磁性(各种共振现象，元激发等)。静磁性可以通过各种磁强计测试，而低频的动态磁性可以用铁磁共振(FMR)和光散射(LS)来研究。中子衍射是确定超晶格磁结构的一种强有力的工具。这些技术将在本章节中讨论。

就磁性而言，最主要的特征长度就是交换耦合长度，只有几个原子间距。所以界面的完善对于得到可重复性的结果是非常关键的。这也是先前实验工作中最主要的限制因素。本文中，计算物理的快速发展是非常鼓舞人心的，它既可以摸拟外延生长的实际过程，又可以计算超晶格的详细的电子结构。这种理论的预言可以指导实验工作。

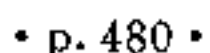
6.3.2 静磁性

6.3.2.1 磁化强度

铁磁畴之间磁化强度的旋转发生在一个称作畴壁的过渡区域。畴壁的性质和它们的运动是磁性薄膜中许多现象的关键所在。当器件(比如薄膜记录磁头)做到很小的时候，控制畴壁运动和结构稳定性就成为优化读写过程信噪比的一个核心内容。在 Fe/Cr 多层膜中(Baibich 等，1988)发现的巨磁电阻据认为与其复杂的磁畴结构有关。

具有面内磁化磁畴的薄膜，由于交换能和各向异性能之间的竞争，可以存在三种基本类型的畴壁：Neel 壁，十字节壁和 Bloch 壁(Cullity，1972)。对于 NiFe/SiO_2/NiFe 三明治薄膜(Middelhoek，1966)，作为膜厚的函数，它们的分界线示于图 6-14。对子薄膜磁畴的

研究主要是利用 Fe-Ni 合金(坡莫合金)进行的(Herman 等,1987);发现金属隔层可导致单畴结构(无畴壁),这样将大大提高读/写磁头的性能。利用 Lorentz 显微镜对 Tb/Cu 多层膜的磁畴进行了研究(Draaisma 和 de Jonge,1987)。用中子衍射在单晶 Gd/Y 超晶格中观察到了微观反相磁畴结构(Majkrzak 等,1986)。


• p. 480 •

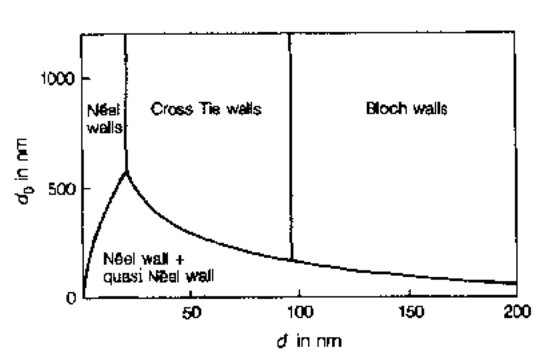


图 6-14　畴壁类型与 d 和 d_0 的关系图解(Middelhoek, 1966)

低矫顽力是磁记录应用的关键。Neel 注意到,当薄膜厚度减小到大约 100nm 或更小时,薄膜厚度的变化对矫顽力产生重要影响。Moog 和 Bader(1985)利用表面磁光 Kerr 效应对在超高真空(UHV)室中外延生长在 Au(100)面上的 Fe(100)薄膜在单原子层尺度上进行了研究。对于在 1—10 个原子层(AP)范围的薄膜,他们发现约在 5 个原子层时,矫顽力(H_c)出现一个宽峰,并将之归因于粗糙度所致。人们发现,淀积温度的变化也明显影响到 H_c;分层也可以改变 H_c。在简单的 NiFe 和 Si(SiO,SiO_2)的双层膜中(Herol 和 Ahn,1979),H_c 剧烈下降(因子约为 10)。磁畴能量计算表明,双层膜中的畴壁将比单层膜有着更低的能量和更宽的尺度;这些特点使得 H_c 的值变低。对 Co/Cr 多层膜中垂直矫顽力的研究(Nakagawa 等,1988)也证实了这一现象。所以多层膜技术是控制 Co/Cr 薄膜矫顽力的一种新方法(除基底温度外)。

饱和磁化强度 M_s 作为一个长程序参数,在相转变现象中起了核心作用。M_s 对温度和厚度的依赖性,同界面处可能的磁矩增强一样,都引起了人们的注意。

根据自旋波理论,大块铁磁体的 M_s 对温度的依赖性应该遵守 Bloch 的 $T^{3/2}$ 定律:

$$M_S(T) = M_S(0)(1 - BT^{3/2} + CT^{5/2}\dots) \tag{6-30}$$

Bloch 常数 B 由交换积分和晶格对称性决定。对于二维情形,数值计算(Klein 和 Smith,1951)表明,在低于一个临界厚度 d_c(约为 25 个原子层)时,$M_s(T)$ 与温度成线性关系。这种对温度的线性依赖性在早期被用作验证二维磁性存在的唯一标准;在 UHV 外延生长在 Ag(111)面上的 Fe(110)薄膜的 $M_s(T)$ 与 T 的关系示于图 6-15。在约为 0.5nm 的临界厚度 d_c 时,饱和磁化强度的温度依赖性由遵循 $T^{3/2}$ 定律变到符合线性关系。d_c 值强烈决定于薄膜基底系统和生长条件。但是,若将所观察到的线性温度依赖性归因于二维磁性,要格外谨慎。事实上,对于厚度不足 0.5nm 和 Fe 薄膜的穆斯堡尔谱研究表明存在着明显的岛结构,这导致室温下出现超顺磁性。表面磁各向异性的不足和 M_s 绝对值的减小也为这种图像提供了证据。在这种情况下,M_s 与 T 的线性关

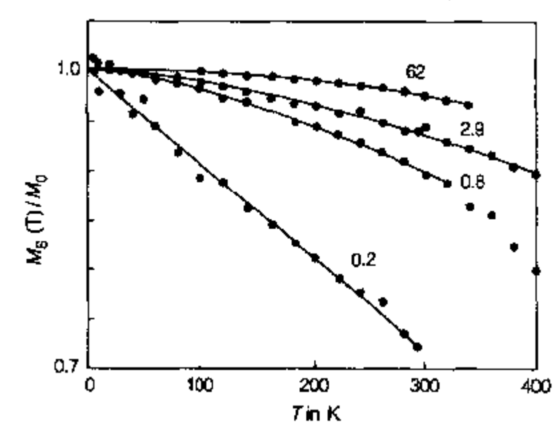


图 6-15　厚度在 0.2 和 62nm 之间 Fe 膜的自发磁化强度对温度的依赖性

系以某种方式与岛结构密切相关。

• p. 481 •

其他一些超晶格系统在磁性层厚度小于某些临界值 d_c 时 $M_s(T)$ 也表现了对温度的线性依赖性。比如 Fe/V，d_c 值约为 0.39nm（Wong 和 Ketterson，1986），Fe/Y，d_c 约为 1.2nm（Morishta 等，1986）。

临界指数的测量是确定系统维数的一种强有力的方法。在转变温度 T_c 附近，磁化强度可以用一简单的指数律 $M(T)\propto(1-T/T_c)^{\beta}$ 来表征。这里的 β 是临界指数，它是一个普适量，只决定于系统的维数和序参量的对称性。理论计算得到在三维系统中 β 约为 0.38（Suter 和 Hohenems er，1979），二维系统中 β 约在 0.1—0.15 之间（Wu，1982）。二维 Ising 模型的 β 值是 1/8（Yang，1952）。

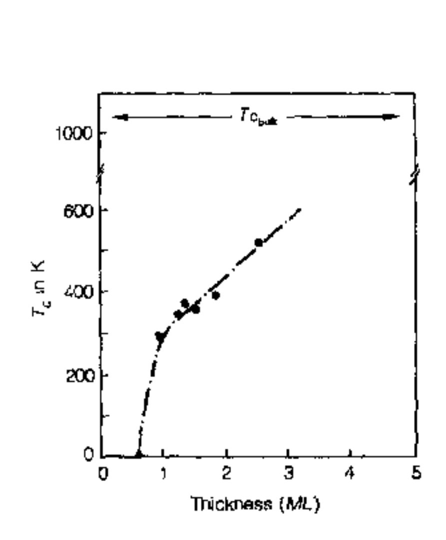


图 6-16 自旋极化的二次电子发射确定的居里温度 T_c 对厚度的依赖关系（Dürr 等，1989）

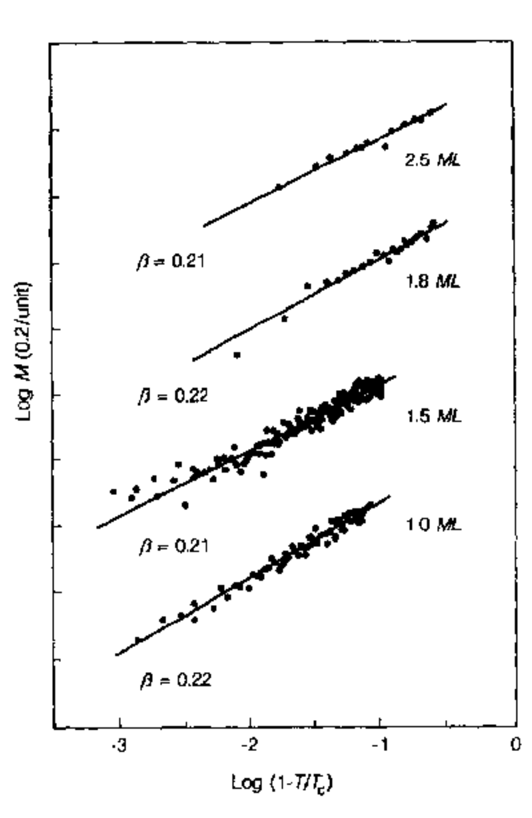


图 6-17 不同厚度铁膜磁化强度与温度的关系，以 $\log M$ 与 $\log(1-T/T_c)$ 的方式描述（Dürr 等，1989）

一个真正的二维磁性相转变是最近由 Dürr 等报道的（1989）。他们利用两项互补技术：自旋极化低能电子衍射和自旋极化二次电子发射谱，对 Au(100) 上生长的 bcc Fe 薄膜（1－3 个原子面）的长程序参量 M 的温度依赖性进行了测试。他们发现：(i) 所有薄膜均在一个确定的居里温度 T_c 时经历一个二级磁相变，T_c 依赖于膜厚（见图 6-16）；(ii) 临界指数 β 与薄膜厚度无关（图 6-17）。当厚度约为 0.6 个原子层时，长程磁序就开始出现。厚度无关性表明这个系统中的相变是一个真实的二维相变。临界指数 β 为 0.22±0.05，偏离二维 Ising 型系统的 1/8 的预期值。

在超薄膜中，转变温度成为一个需用厚度相关项修正的函数。以原子层数 n 作为标度因子，已经证实，$T_c(n)$ 与体材料值 $T_{c\infty}$ 的关系可以用定义如下的转变指数 λ 来表征：

$$\frac{1}{T_c(n)} - \frac{1}{T_{c\infty}} \approx An^{-\lambda} \tag{6-31}$$

依赖于自由表面或考虑到边界条件的假定，预言 λ 在 1.0 和 2.0 之间(Allan，1970；Ritchie 和 Fisher，1973)。对 Cu(111)上不同厚度 Ni 薄膜自发磁发强度的厚度和温度依赖性的分析(Ballentine 等，1990)，得到转变因子 $\lambda \approx 0.24$，与 Dürr 等的结果符合得很好。

· p. 482 ·

Hinchey 和 Mills(1986)在理论上研究了以铁磁和反铁磁材料交替组成的超晶格的经典(平均场)基态与磁场的函数关系。基态依赖于每个反铁磁层的原子层数目。奇数个原子面最可能形成的基态是所有自旋与外场平行或反平行排列；偶数层往往形成螺旋态，各个自旋均与外磁场成一定角度。基态的这种差别可被自旋波激发谱证实。由两种不同的铁磁性(Camlay 和 Tilley，1988；Schwenk 等，1988)和由两种不同的反铁磁性(Diep，1989)成分组成的超晶格的相图和磁化强度也已经作了研究。

6.3.2.2 *表面和界面磁各向异性*

表面和界面磁性的一个显著特性就是由于局域对称性的减少而产生的各向异性。相应的对表面能的贡献被称为磁表面各向异性(MSA)，Neel(1953)讨论了它的首项，这是一个磁化强度 M_s 与表面法线 n 之间夹角的函数，形式为 $E_{an}=K_s\sin^2\theta$。

为了探索 MSA 效应，引入一个总的(单轴)各向异性常数 K_u 是方便的，它包括表面各向异性 K_s，体各向异性 K_v 和形状各向异性 $M_s^2/2\mu_0$ 的贡献。如果面内各向异性可以忽略，我们就可以将晶格单位体积的各向异性能写作：

$$E = K_u \sin^2\theta \tag{6-32}$$

这里

$$K_u = -(2K_s + K_v d + M_s^2 d/2\mu_0)/\Lambda \tag{6-33}$$

其中 d 是磁性层厚度，Λ 是双层膜周期数。对于单层磁性膜，公式(6-33)中的 Λ 以 d 代替。注意到按惯例正的 K_u 意味着磁化强度的易轴沿膜面法线方向。如果 K_s 的符号与$(K_v+M_s^2/2\mu_0)$的符号相反，公式(6-33)预示着将有一个临界膜厚，$d_c=2k_s/(K_v+M_s^2/2\mu_0)$，这时，磁化强度方向由膜面转变到表面法线。这种转变行为的物理起因是偶极形状各向异性(使 M_s 处在面内)和磁表面各向异性能竞争的结果；主要起源于自旋一轨道相互作用的后者，由于它的 $1/d$ 依赖性，在厚度小时就突显出来。

· p. 483 ·

至今，仍然缺少一个综合的 MSA 的微观理论。Neel 的模型是基于局域磁矩近似，不太适合于巡游的铁磁体。因此，人们希望在能带理论的框架内研究 MSA。Takayama 等(1976)研究了 3d 过渡族金属中自旋-轨道相互作用造成的磁表面各向异性；其中的自旋-轨道相互作用是采用微扰理论处理的。他们发现，表面或界面对局域电子结构的影响只扩展至一两个原子层。因此，表面磁各向异性也被局限在同样的区域。Gay 和 Richter (1986)用自旋密度函数能带计算法计算了 V，Fe 和 Ni 单层膜的 MSA，Fe，Ni 和 V 的 K_s 的计算值分别为 -0.61，6.4 和 0.096(以 10^{-19}J/atom 为单位)。以 μ_B 为单位的磁矩为

3.20(Fe),1.04(Ni)和 3.00(V)。当 Fe 的形状各向异性约为 0.48×10−19J/atom 时，磁化强度就可能垂直于薄膜表面。

目前，具有垂直各向异性的磁性薄膜和超晶格因其可能用作垂直磁记录介质而引起很大的兴趣。通过减小常规平行记录中制约高信息密度的自退磁，垂直记录可以提高存贮密度。MSA 可以由 FMR 或极向 Kerr 效应测量得到(Liu 等，1988)。总各向异性 K_u 经常由垂直和平行磁化强度曲线所围面积的比率来估计。图 6-18 所示分别为磁场垂直和平行膜面所测的两个 Co/Pd 多层膜样品的磁化强度曲线。显然，Co 层为 0.2nm 厚的多层膜，在外场垂直于薄膜时更容易磁化，临界厚度 d_c，同界面各向异性 K_s 一起，可以由 $K_u\Lambda$ 与 d 的关系图来确定[参见公式(6-33)]。图 6-19 所示为 Co/Pd 多层膜的 $K_u\Lambda$ 与 d 的关系图。当 Co 层厚度减小到小于 0.8nm 时，磁化的易轴由面内转变到面外。由 $d=0$ 时的截距得到 $K_s=-1.6\times10^{-4}\mathrm{J/m^2}$。假设饱和磁化强度已知，就可以根据斜率估计体各向异性 K_v。

• p.484 •

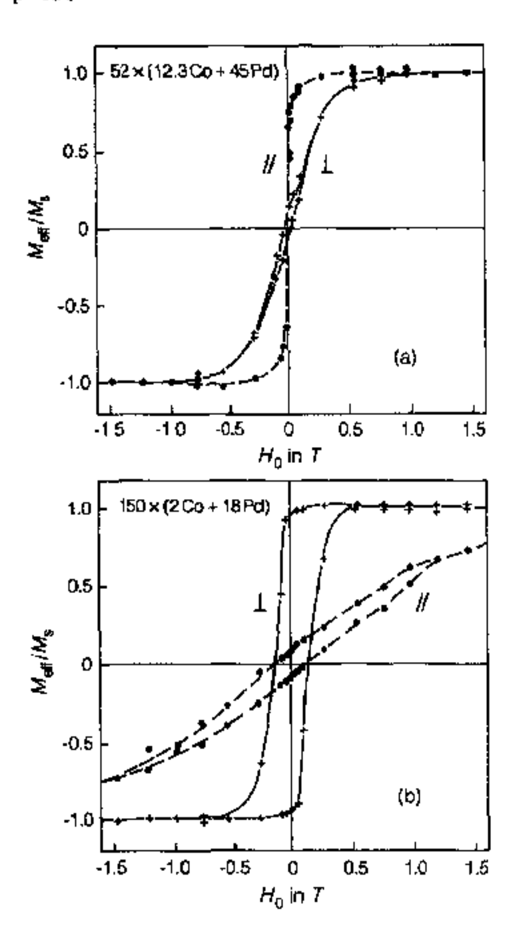


图 6-18 平行和垂直场的磁化强度曲线。(a)多层膜 52×(1.23nmCo+45nmPd)；(b)多层膜 150×(0.2nm Co+1.8nm Pd)(Draaisma 等，1987)

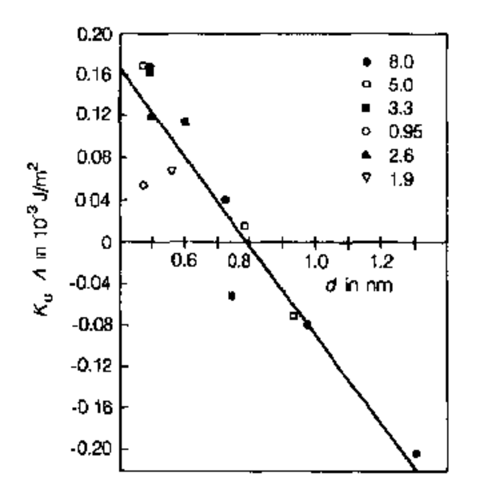


图 6-19 不同 Pd 层厚度的(nm 为单位)总各向异性能 K_u 与双层周期 Λ 的积同 Co 层厚度 d 的关系。实线是根据公式(6-39)的线性拟合(Caria 等，1985)

垂直各向异性也在其它体系中发现，比如 Co/Au 三明治结构[Chappert 和 Bruno，1987]，Co/Cr 超晶格(Sato，1987)，溅射 CoEr 薄膜(Nawate 等，1988)，Fe/Tb 多层膜

(Shan 和 Sellmyer,1990),和 Dy/Co 多层膜(Shan 等,1989)等。

一般来说,实验所用的样品远非完美的,所以研究缺陷的影响是很重要的。举例来说,界面粗糙度会引起偶极表面各向异性和减小磁晶表面各向异性(Chappert 和 Bruno,1988)。可以用退火实验研究界面的混合;混合倾向于抑制垂直各向异性。然而,den Broeder 等(1988)指出,具有渗透界面的离子束溅射 Co/Au 多层膜在 250℃至 300℃保持周期性结构的情况下退火,会使界面变得更加分明。因此,磁表面各向异性增强,当 Co 层薄于 1.4nm 时,易磁化轴方向就变为垂直于膜面。

6.3.2.3 *表面和界面磁性*

对金属超晶格,自旋密度泛函能带计算表明,某一给定的原子层,它的电子和磁结构一般只受到最近邻和次近邻原子层的影响,这个范围以特征长度 ζ 来表征。如果用以表征沿 z 方向的成分调制尺度与 ζ 可比时,界面就是相关的。

受 Thaler 等人(1978)首次实验研究的激励,Jahlborg 和 Freeman(1988)用自旋密度泛函能带方法对 Cu/Ni 多层膜界面附近 Ni 的行为进行了研究。结果表明,界面处每个 Ni 原子的磁矩是 $0.37\mu_B$,比体材料值($0.54\mu_B$)减小了大约 30%;但这种减小被局限在界面的第一层原子。计算中假定了方波成分调制。实验上单原子层厚度薄膜的原子构成不是理想平滑的,所以当把理论和实验进行直接比较时,我们应该谨慎。

· p. 485 ·

对铁磁性、反铁磁性和某些标准非磁性的表面和界面的计算,最引人注目的结果是预言了磁矩的增强。这种效应起因于表面处配位数减少和这些原于对称性降低而造成的能带窄化,这种能带窄化导致费米面处能态密度的增加。表面态也可能起到一定作用。磁行为的集体性质以维度(D)对所预言磁矩(以 μ_B/原子为单位)的影响来说明(Freeman 和 Fu,1986)(示于表 6-1)。

理论预言 Fe(100)的表面磁矩增强为 30%,Ni(100)为 20%。磁矩增加绝大部分被局限于表面层。一个 7 层薄片中的每层磁矩列于表 6-2(Freeman 和 Fu,1987)。

表 6-1 不同维度时 Ni 和 Fe 的磁矩

D	Zero (free atom)	One (chain)	Two[(100) surface]	Three (bulk)
Ni	2.0	1.1	0.68	0.56
Fe	4.0	3.3	2.96	2.27

表 6-2 计算的 Fe 和 Ni 的磁矩与各层的依赖性

	Fe(100)	Ni(100)	Fe(110)
S	2.96	0.68	2.64
S-1	2.35	0.60	2.37
S-2	2.39	0.59	2.28
C	2.27	0.56	2.25

Fe(110)表面磁矩增加较小,可能是因为较多的近邻原子数(6)和较高的表面堆积密度。Fe 的磁性增强由 Gradmann 等人(1983)观察到。

另一个例子是铬(Cr)。众所周知,体材料 Cr 存在一个周期约为 22 个单胞的自旋密度波基态,最大磁矩为 $0.59\mu_B$(Shirane 和 Takei,1962),Neel 温度是 312K。对有限温度问题(在静态近似和局部鞍点近似范围内)应用函数积分法,表明 Cr 膜表面的铁磁序能保持到温度高达大约 900K 时。图 6-20 所示为表面最外四层及体材料的磁化强度与温度的关系(Hasegawa,1986)。

磁性超晶格中的磁矩分布可以从穆斯堡尔谱测量中推得。Jaggi 等(1985)和 Hosoito

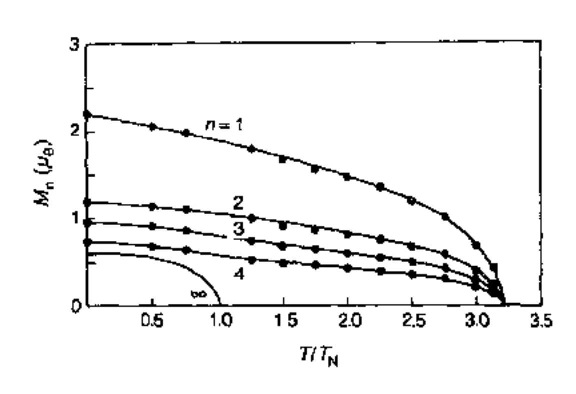


图 6-20 最外四层及体材料的平均磁化强度与温度的关系 T_N 是体材料的 Neel 温度(Hasegawa,1986)

等(1984)报道了 Fe/V 超晶格样品的穆斯堡尔谱。为解释谱线,两小组假定了不同的模型,所以对 Fe 层的磁矩分布得出了不同的结论。

· p. 486 ·

Jaggi 等人阐述的 Fe/V 超晶格的超精细场的重要特征如下:

(1) 它们基本上由最近邻和次近邻原子环境来确定;

(2) 对局部环境的依赖关系与所知的 Fe-V 合金的相同。

所以采用合金模型 $c(x)=[1+\tanh(\beta x)]/2$ 来描述界面成分分布是合理的,由扩散界面理论得出(Cahn 和 Hilliard,1985)。

这种成分分布而后被用于计算每个 Fe 层的 Fe(p,q)这种构造的分布,这里的 p 和 q 代表 Fe 原子的最近邻和次近邻的原子数。利用计算的 Fe(p,q)的分布及合金超精细场模型(Jaggi 等,1985,及其中的参考),他们非常满意地拟合了实验的穆斯堡尔谱结果。对所研究的样品,拟合穆斯堡尔谱最好的扩散长度 β^{-1}在 0.82－1.2 原子间距的范围。短的扩散长度揭示了一个近似矩形的成分分布。这一模型也为 Hosoito 等人(1984)测得的表面选择性富集样品的谱线提供了一个好的拟合。

众所周知,这种系统中对超精细场的主要贡献来自于核的极化。对传导电子极化的符号和大小还缺乏了解。Jaggi 等用下面的公式来估计 Fe 的磁矩,用一平均模式来处理传导电极化:

$$HF = a\mu_1 + b\bar{\mu} \tag{6-34}$$

这里 μ_1 是局部磁矩,$\bar{\mu}$ 是传导电子极化(Freeman 和 Watson,1965)。他们发现界面 Fe 磁矩有一个较大的减小(30%－55%),这与 Hamada 等(1983)的能带结构计算结果一致。

确定自旋密度和超精细场微扰的局部环境的绝对的重要性似乎被确立,但微扰的确切性质仍然是一个公开的问题。

Elzain 和 Ellis(1987)对 Fe/V 超晶格的电子和磁性质进行了理论计算。他们发现,同以前的实验解释和能带结构计算相反,当最近邻 V 原子数目增加时,中心 Fe 原子磁矩增加,超精细场下降。Elzain 和 Ellis 提出,4s 传导电子极化的符号可能导致一个相反的贡献,使超精细场降低。

穆斯堡尔实验的非直接性再以及可能引起的 V 的极化负磁矩所造成的复杂性,使绝对确定局域磁矩变得非常困难。这个问题可能有希望通过仔细的中子衍射和力平衡测量来解决。

6.3.2.4 多层膜中的磁耦合

磁性多层膜中的基本问题之一就是相邻层(通过一中间层)之间的磁耦合的起源和本质。当中间层厚度增加时,耦合就可能从直接的交换耦合变到类 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)的间接耦合(经由传导电子的极化)或偶极耦合。

• p. 487 •

最近的中子衍射实验(见 6.3.3 节)表明,在稀土金属多层膜中铁磁性稀土层通过间隔层的耦合可以是反铁磁性的。这发生在 Gd 通过 Y 层(Majkrzak 等,1986)的体系中,对于 Dy 通过 Y 层(Salamon 等,1986),则伴随一轻微的倾斜。在这些稀土金属中,局域磁矩源子未填满的 4f 壳层。4f 电子通过与 5d 和 6s 传导电子的交换耦合,导致了局域自旋之间(增强的)RKKY 交换作用。Gd 或 Dy 通过 Y 层的耦合非常类似于 RKKY 作用。在这种模型中,磁性原子(Gd,Dy)通过极化 Y 层的传导电子(它有类似的能带结构和依赖于波矢量的磁化率)从而使磁性层之间产生耦合。

Yafet 等人(1988)没有采用基于超晶格的第一原理能带结构计算法,而是提出了一个简化的模型来计算 Gd/Y 超晶格中 RKKY 使用的大小和空间依赖性;当稀土层厚度远小于 Y 层厚度时,这种模型是有效的。它们假设 Y 基质中 Gd 粒子的交换耦合函数 $J(q)_{\text{Gd-Y}}$有以下形式:

$$J(\boldsymbol{q})_{\text{Gd-Y}} = |j_{sf}(\boldsymbol{q})_{\text{Gd}}|\chi(\boldsymbol{q})_{\text{Y}} \tag{6-35a}$$

这里的 j_{sf}是 s-f 交换积分,χ 是依赖于波矢量的磁化率。在实空间中,被 N 个原子层隔开的两层之间的层间交换作用 $J(N)$给出如下:

$$J(N) = \frac{c}{2\pi}\int_0^{2\pi/c} J(\boldsymbol{q})_{\text{Gd-Y}}\cos[(N+1)cq/2]\mathrm{d}q \tag{6-35b}$$

其中 c 是 hcp 结构的超晶格 c 轴方向的晶格常数。计算结果如图 6-21 所示。耦合具有相当的长程范围,在符号上与 Gd/Y 超晶格中观察到的次序(实心圆)是一致的。类似的分析表明,Dy/Y 多层膜中,RKKY 耦合可以导致一个长程相关的螺旋序。

• p. 488 •

在 Fe/Cr/Fe(Grunberg,1985)和 Fe/Cr 多层膜(Sellers 等,1986 和 1990;Baibich 等,1988)中发现被 Cr 隔开的 Fe 层之间存在强烈的反铁磁耦合。Grunherg 测量了 Fe(100)层被 Cr,V,Cu,Ag 或 Au 层隔开的三明治结构的光散射谱。交换耦合可以从光散射中的频率移动推出。作为插入层厚度 d_0 的函数的结果示于图 6-22。

Cr 和 V 隔层的耦合长度短(~1nm),而 Cu,Ag 和 Au 的耦合长度较长(~3nm),这种差别被解释为晶体结构和电荷传输效应的不同造成的。最近,Parkin 等(1990)研究了 Fe/Cr,Co/Cr 和 Co/Ru 三类超晶格结构的交换耦合。样品由直流磁控溅射生长在 Si(111)基底上。高分辨率显微像表明 Co/Ru 超晶格具有平滑界面的完美结构。Fe/Cr 超晶格类似的显微像则显示了一个差得多的多皱的非连续层结构。一个惊人的结果是,无论是层间磁交换耦合的大小还是饱和磁电阻都随 Cr 或 Ru 间隔层厚度变化产生周期范围从 Cu/Ru 中的 1.2nm 到 Fe/Cr 和 Co/Cr 系统中的

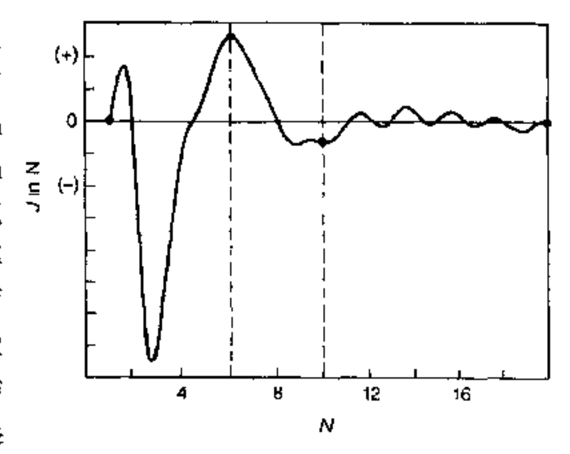


图 6-21 镶嵌在 Y 中的 Gd 粒子 C 轴方向的 RKKY 相互作用与分隔 Gd 的 Y 原子层数的关系函数。垂直方向一格对应 0.025meV(Yafet 等,1988)

约 1.8—2.1nm 的振荡。Fe/Cr 的结果示于图 6-23。饱和场 H_S 定义为磁化强度曲线首次偏离高场斜率时的外场。反铁磁(AF)层间交换耦合强度由 $J=H_sM_sd_{cr}/4$ 给出。因为振荡周期相当长，看起来好像难于把这种结果与具有小得多的振荡周期的 RKKY 耦合机制协调起来(见图 6-21)。

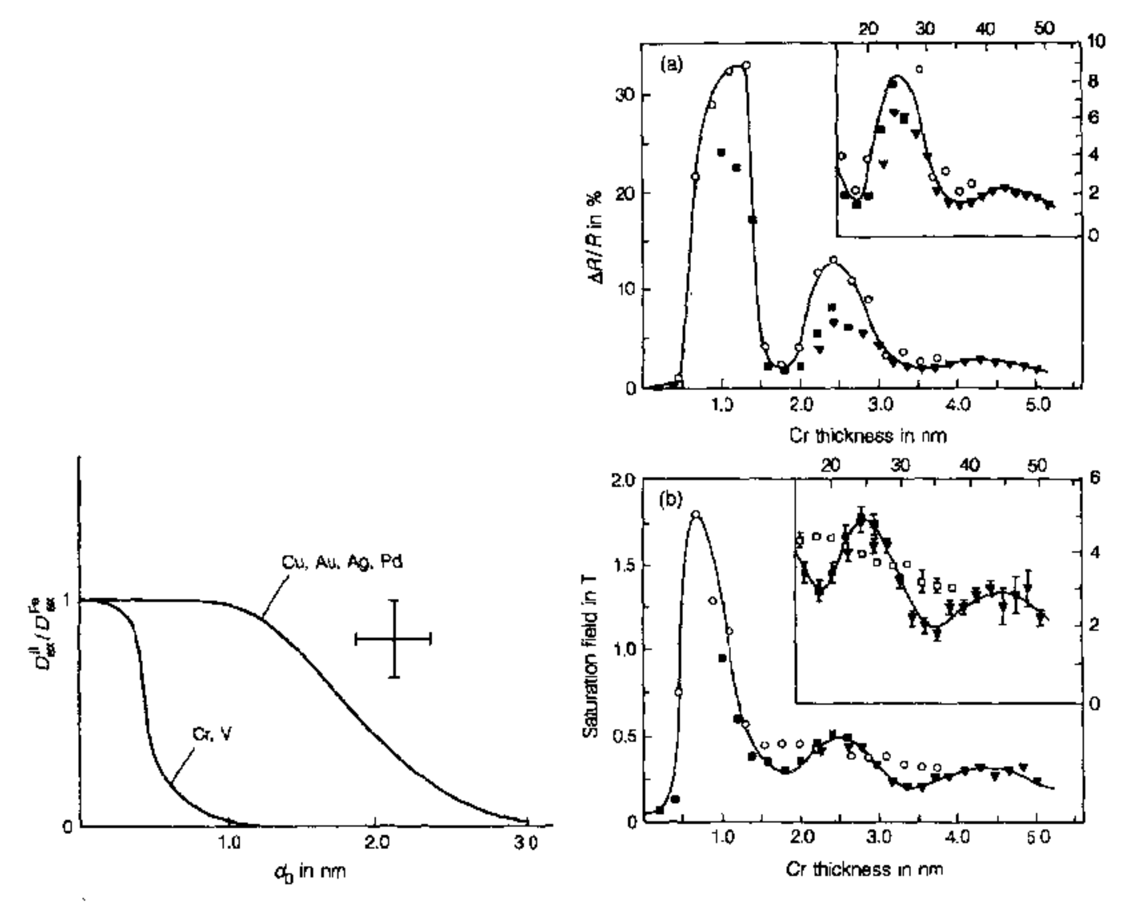


图 6-22 不同隔层材料模的耦合而引起的频率变化与 d_0 的关系(Grunberg, 1985)

图 6-23 (a)分别在温度▼、■, 40℃($N=30$)和○, □, 125℃($N=20$)淀积的形式为 Si(111)/10nm Cr/[(2nm)Fe/dCr]N/(5nm)Cr 结构的横向饱和磁电阻(4.5K)和(b)饱和场(4.5K)与 Cr 层厚度的关系(Parkin 等, 1990)

现阶段，被 Cr 隔开的 Fe 层间强烈的 AF 耦合的起因尚不清楚。既然 Cr 原子的磁性状态对局部环境比较敏感，它可能受到了邻近 Fe 层的微扰。为了导出这种层间耦合，需要对 Fe/Cr 超晶格进行作为 dCr 的函数的能带结构计算。已经过三种 Fe(m)/Cr(n)结构基于扩展的球波法进行了计算(Levy 等, 1990b)。结果表明这种反铁磁耦合太强不能归之于磁耦极相互作用，只能把它描述为，通过 Cr 层的交换相互作用，这与 RKKY 相互作用不同。

· p. 489 ·

6.3.3 中子散射

具有磁矩的原子系统的中子散射为获得这种系统的磁序提供了一种重要方法。关于

中子衍射一般性的讨论可参见 Bacon 的有关论述(1975)。

更早的多层膜系统的中子衍射工作已由 Endoh(1982),Endoh 等(1983)和 Majkrzak (1986)作过总结。最近的进展由 Erwin 等(1987),Rhyne 等(1987)和 Majkrzak 等(1988)作过描述。

6.3.3.1 运动学理论

在固体中,中子既受到原子核的散射又受到电子磁矩的散射;中子-原子核相互作用是一种比较强的短程各向同性的相互作用。一般来说,不同的同位素,其对中子的原子核散射长度 b 是不同的。

磁散射长度 P 的大小由式(6-36)给出:

$$p = (0.27 \times 10^{-14}\mathrm{m})gJf \tag{6-36}$$

这里的 g 是 Lande 劈裂因子,J 是原子的总角动量量子数,f 是一个与角度有关的形状因子。

各种原子核和离子的 b 和 p 值在 Bacon(1975)的书中列表给出。

中子磁矩与不同原子之间的相互作用决定于磁矩的大小,相对取向和散射矢量 $\boldsymbol{Q}$。后者的作用由定义为(6-37)式的矢量 $\boldsymbol{q}$ 表征:

$$\boldsymbol{q} = (\hat{\boldsymbol{Q}} \cdot \hat{\boldsymbol{M}})\hat{\boldsymbol{Q}} - \hat{\boldsymbol{M}} \tag{6-37}$$

这里的 $\hat{\boldsymbol{Q}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{M}}$ 分别为沿散射矢量和原子磁矩方向的单位矢量。

在超晶格中,原子核和磁散射长度取决于成分的调制。因此超晶格的中子衍射与 X 射线衍射类似。这两种技术都可以用来确定超晶格的成分分布。从这个意义上说,多层膜 X 光衍射的运动学理论可以容易地应用到中子情况,只要增加一个包含磁矩散射的扩展即可。关于多层膜 X 光衍射的一般性讨论由 de Fontaine(1966),McWhan(1985),Segmüller 和 Blakeslee(1973)给出。回顾性的文献,参见 Jin 和 Ketterson(1989)的论述。

根据运动学理论,固体的结构因子由下式给出:

$$F(\boldsymbol{Q}) = \int_{V} \rho(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r \tag{6-38}$$

其中散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 定义为 $\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{k}_f-\boldsymbol{k}_i$,$k_f=k_i=2\pi/\lambda$。这里的 λ,$\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$ 分别为入射束的波长、入射和反射波矢量;$\rho(\boldsymbol{r})$是适当的散射密度。

Erwin 等人(1987)给出的包含一非极化束的中子衍射的散射强度为

$$I_s(\boldsymbol{Q}) \propto |F_N(\boldsymbol{Q})|^2 + |F_M(\boldsymbol{Q})|^2 = \tag{6-39}$$

$$= \left|\sum_r b_r \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{Q} \cdot r)\right|^2 + \left|\sum_r p_r \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r})\right|^2$$

• p. 490 •

矢量 $\boldsymbol{r}$ 指晶体中原子的位置,而 b_r 和 p_r 分别为该原子的核散射和磁散射长度。原子位置沿 c 轴方向可以写作 $r(m,n)=m\Lambda+z(n)$,这里 M 表示原子所在的双层膜,$z(n)$是第 n 个原子在双层膜内的相对位置。与核散射相关的结构因子写为

$$|F_N(\boldsymbol{Q})|^2 = \left|\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}mQ\Lambda}\right|^2 \left|\sum_n b_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}Qz(n)}\right|^2 \tag{6-40}$$

既然磁性调制不必要和化学调制一样,甚至也不公度,磁性振幅可被写作:

$$P(m,n) = p_n\{\hat{x}\cos[m\Phi + \phi(n)] \pm \hat{y}\sin[m\Phi + \phi(n)]\} \tag{6-41}$$

[相应于 $r(m,n)$ 的相移为 $m\Phi+\phi(n)$]。所以,与磁散射相关的结构因子是

$$|F_{\mathrm{M}}(+Q)|^2=\frac{1}{2}\left|\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}m(Q\Lambda+\Phi)}\right|^2\left|\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}[Qz(n)+\phi(n)]}p_n\right|^2 \tag{6-42}$$

从公式(6-40)和(6-42)可以看出结构因子由调制函数 b_n 和 p_n 确定。因为不能测量直接推出实空间调制函数而必需的大量傅里叶分量,我们只好借助于界面模型。最简单的一个就是阶梯模型,它包含一个各成分浓度的方波(一般叫矩形波)调制、晶格间距和磁性相移。这个简单模型的结构因子可以写作(Erwin 等,1987)

$$|F_{\mathrm{N}}(Q)|^2=\frac{\sin^2(NQ\Lambda/2)}{\sin^2(Q\Lambda/2)}\frac{\sin^2(N_{\mathrm{A}}Qd_{\mathrm{A}}/2)}{\sin^2(Qd_{\mathrm{A}}/2)}b_{\mathrm{A}}^2 \tag{6-43}$$

和

$$|F_{\mathrm{M}}(\pm Q)|^2=\frac{\sin^2[N(\pm Q_{\mathrm{A}}+\Phi)/2]}{\sin^2[(\pm Q_{\mathrm{A}}+\Phi)/2]}\cdot\frac{\sin^2[N_{\mathrm{A}}(\pm Q+k_{\mathrm{A}})d_{\mathrm{A}}/2]}{\sin^2[(\pm Q+k_{\mathrm{A}})d_{\mathrm{A}}/2]}\frac{1}{2}p_{\mathrm{A}}^2 \tag{6-44}$$

这里 N 是厚度为 Λ 的双层膜数,$\Phi=N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{A}}d_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}k_{\mathrm{B}}d_{\mathrm{B}}$ 是通过双层膜的总磁性相移,N_{A} 是磁性 A 层的原子面数,k_{A} 和 K_{B} 分别是 A 层和 B 层的磁性调制波矢量。公式(6-43)和(6-44)中假定了非磁性 B 层的散射振幅(b_{B} 和 P_{B})为零。

公式(6-43)中的第一个因子对应着通常的布拉格衍射函数,它在 $Q=\tau_N=1(2\pi/\Lambda)$(1 为整数)处产生半高宽近似为 $2\pi/N\Lambda$ 的核的布拉格峰。第二个因子为单胞结构因子,在 $Q=l(2\pi/dA)$ 处存在峰。

公式(6-44)表明不相应的附加磁序产生了源于磁性的附加基本散射峰。磁性布拉格峰位于 $Q=\tau_N\mp\Phi/\Lambda$。

由峰位和峰宽可以得到以下信息:(1) 双层膜厚度(Λ);(2) 通过双层膜的总磁相移(Φ);(3) 每个双层膜的原子面数(N_{A});(4)核的和磁性的相关长度。具体的调制结构只能由相对峰强度确定。

在实际的超晶格中很少得到严格的矩形调制,这是因为(1)成分调制(互扩散和岛结构),(2)应变调制(导致不均一的 d 间距),和(3)磁相的角度调制。这些缺陷可以由适当的调制结构模型描述。如果 A 层的成分调制为 $C_{\mathrm{A}}(n)$,有效散射长度可以写作:

• p. 491 •

$$b_n=C_{\mathrm{A}}(n)b_{\mathrm{A}}+[1-C_{\mathrm{A}}(n)]b_{\mathrm{B}} \tag{6-45a}$$

和

$$p_n=C_{\mathrm{A}}(n)p_{\mathrm{A}}+[1-C_{\mathrm{A}}(n)]p_{\mathrm{B}} \tag{6-45b}$$

每个原子面的 d 间距调制和磁相移可以用类似的方式来表示。

为了推断出磁结构,就必须区分核的和磁性的贡献。原则上,详细的化学调制可以由来自于一些(0001)倒格点的 X 光和中子衍射数据配合确定出。

另一个方法是利用极化中子散射。实验上,磁结构因子可以通过测量翻转率 R 更直接地确定。R 定义为

$$R=\frac{I_{s\uparrow}}{I_{s\downarrow}}=\left|\frac{F_{\mathrm{N}}+F_{\mathrm{M}}}{F_{\mathrm{N}}-F_{\mathrm{M}}}\right|^2 \tag{6-46}$$

其中的箭头 ↑(↓)指中子自旋平行(反平行)于磁化强度。根据 Endoh 等人(1983)的模型

计算，如果翻转率与超晶格反射级数无关，那么磁调制应该与浓度调制相同，即没有界面反常存在。

当把看到的布拉格峰强转变为结构因子时，就必须考虑到消光修正和散射几何结构（Lorentz 因子）（Bacon，1975）。对小角衍射或足够大的 M，消光效应可能很强（Majkrzak 等，1985），需要参考衍射的动力学理论。

6.3.3.2 实验结果

利用中子衍射对许多多层膜系统进行了研究，诸如 Ni/Cu（Felcher 等，1980），Fe/Sb，Fe/Pd，Fe/V（Endoh，1982），Fe/Ge（Majkrzak 等，1985），Dy/Y（Salamon 等，1986），Gd/Y（Majkrzak 等，1986），Co/Cu（Cebollada 等，1989）等。

Fe/Ge

对 Fe/Ge 多层膜作了小角极化中子衍射测量（Majkrzak 等，1985）。用垂直于膜面的 Q 做的小角 $\theta-2\theta$ 扫描示于图 6-24。对于小角衍射，散射密度分布可以作为连续体来处理。如果散射密度可以扩展为傅里叶余弦级数，那么在小角超晶格峰 $Q_j=j2\pi/\Lambda$ 处求得的结构因子 F_j，将与傅里叶级数展开中的第 j 级系数成比例。为得到结构因子，用不同的模型来拟合中子和 X 光衍射数据。分析表明，Fe 的磁矩有一个大的减小，这是由相邻的 Fe 和 Ge 层之间存在 FeGe 合金界面区造成的。若存在相互扩散，就将难以区分界面处是合金化还是维度降低对磁化强度的影响。

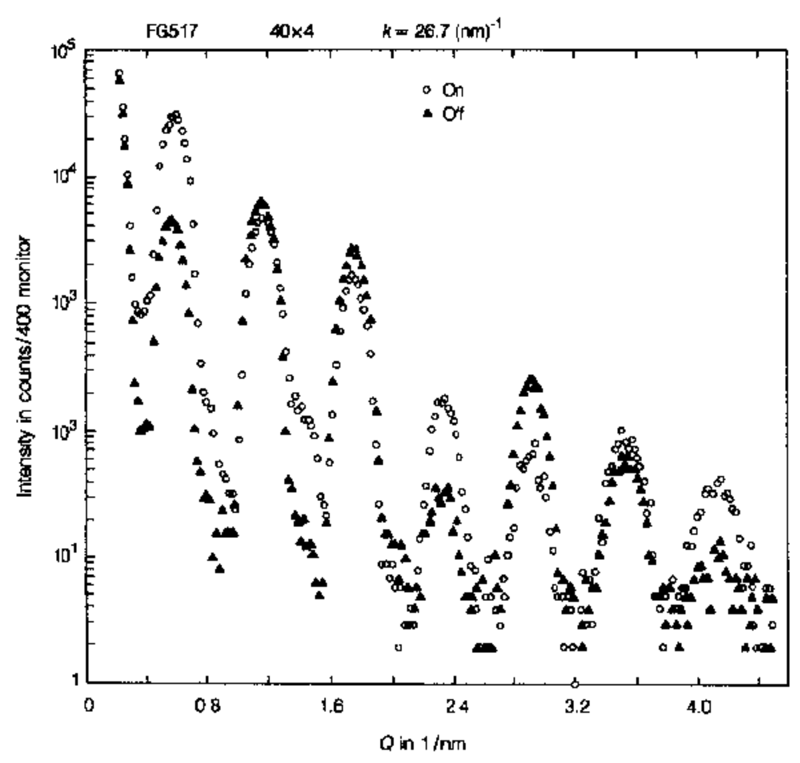


图 6-24 Fe/Ge 多层膜在 Q 较小时的极化中子衍射数据。分别在 $Q=m2\pi/\Lambda$ 处可看到七个衍射峰。"ON"（"OFF"）数据点对应着"+"（"−"）自旋本征态的入射中子（Majkrzak，1985）

• p. 492 •

Dy/Y

随着现代薄膜合成技术的进步，现在人们能够制造出高质量的单晶稀土磁性超晶格。

Gd/Y 和 Dy/Y 超晶格是其中最著名的例子。在这些超晶格中，两种成分间的界面几乎在原子水平上都是完美的。这些锋利的化学边界对于研究维度和界面效应是理想的.膜厚的可控性使得研究穿过插入层的相互作用的细节问题成为可能。

体现多层膜周期性傅里叶分量的长程非公度磁有序存在的第一个证据是 Salamon 等人(1986)在 Dy/Y 多层膜中报道的。

图 6-25 所示为$[Dy_{16}/Y_{20}]$89 多层膜低于 $T_c=167K$ 的几个温度下(0002)主布拉格峰附近的中子衍射扫描。可以看到，(0002)核的布拉格峰强度与温度无关。从半高宽得到晶粒宽度约为 42nm。Q^-和 Q^+磁卫星峰及所伴随谐波，均随 T 增加振幅减小。这种行为要归因于高温时序参数的扩展和减小。尖锐的磁卫星峰表明磁相关长度超过 25nm。这种有序性，其中包含相和手征相关，意味着这种序可以经由自旋密度波在被 Dy 4f 自旋稳定住的 Y 导带中传播。基面内的外加磁场将导致螺旋性的破坏，并使之翻转到铁磁序(图 6-26)。随磁场增加，磁卫星峰强度的连续下降和(0002)布拉格峰强度的逐渐增强揭示了这种相变。

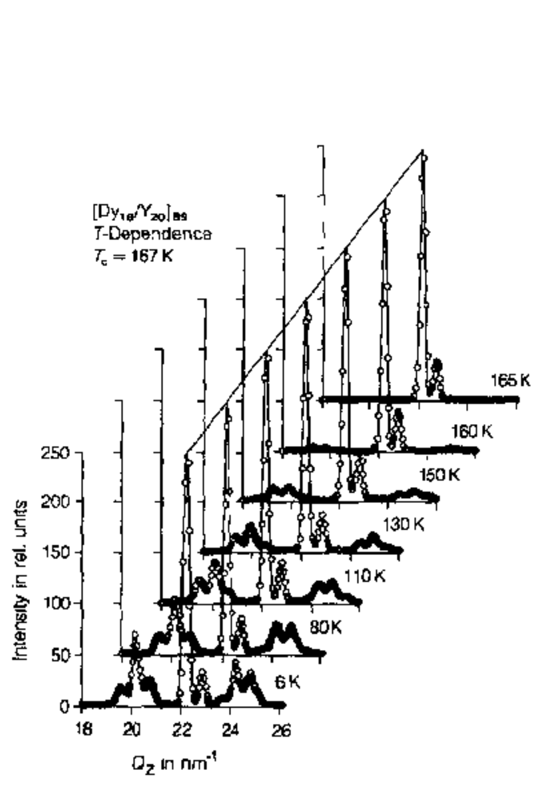


图 6-25 不同温度下$[Dy_{16}/Y_{20}]_{89}$中沿(0001)方向的中子衍射扫描。$Q_z=22.15nm^{-1}$处的(0002)峰与温度无关，磁卫星峰与温度相关(Rhyne 等，1987)

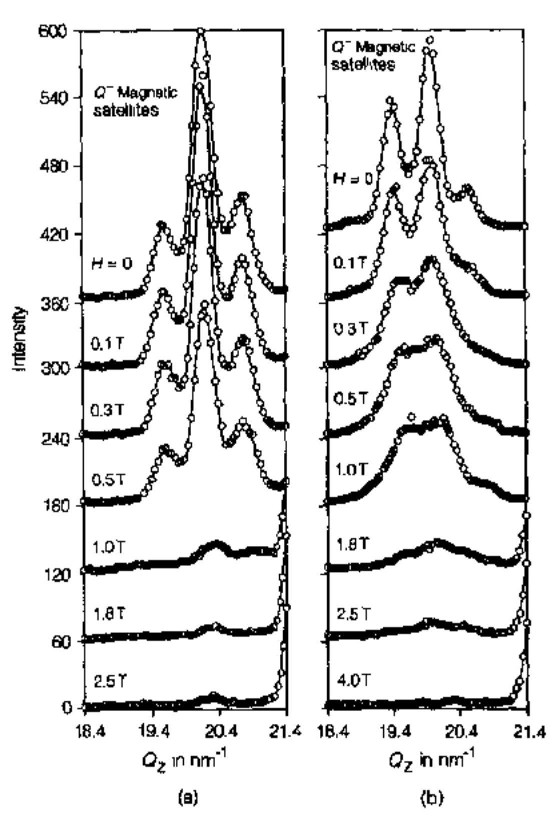


图 6-26 $T=10K$ 时$[Dy_{16}/Y_{20}]_{89}$的 Q^-磁卫星峰与外场的关系(左边)，$T=130K(0.97T_c)$的卫星峰强度表明峰随外场的变宽相应于长程相关的消失(右边)(Rhyne 等，1987)

• p. 493 •

Gd/Y

已经由中子衍射在单晶 Gd/Y 超晶格中观察到了微观磁反相畴结构(Majkrzak 等，1986)。居里温度以下低场时，铁磁性的 Gd 层倾向于相互反铁磁排列；当 $N_{Gd}=N_Y=10$

时，存在一微观反相畴结构，它的相关长度远超过十七个超晶格周期。但是，当 $N_Y=6$ 或 20 时，看到的却是单纯的长程铁磁序。这种振荡现象与最近的理论推测（Yafet 等，1988）相一致，Gd 的磁矩通过隔层 Y 经由 RKKY 相互作用而耦合在一起。

Gd/Dy

对不同的 Gd 和 Dy 层厚度组成一系列 Gd/Dy 超晶格系统的中子衍射研究，取得了一些有趣的结果（Majkrzak 等，1988）。300K 时，只能观察到一级化学调制卫星峰。当温度在 200 和 130K 之间时，一个较弱的具有温度相关波矢量的非公度峰与出现于化学调制波矢量的半整数倍处的公度磁反射峰共存，表明有不只一种磁原胞存在。130K 以下时，磁结构表现全部可公度。可看到 Gd 和 Dy 的磁矩为 $6\mu_B$ 和 $9\mu_B$，三种超晶格系统（Gd/Y，Dy/Y，Gd/Dy）基面分量方向的图解表示如图 6-27 所示。

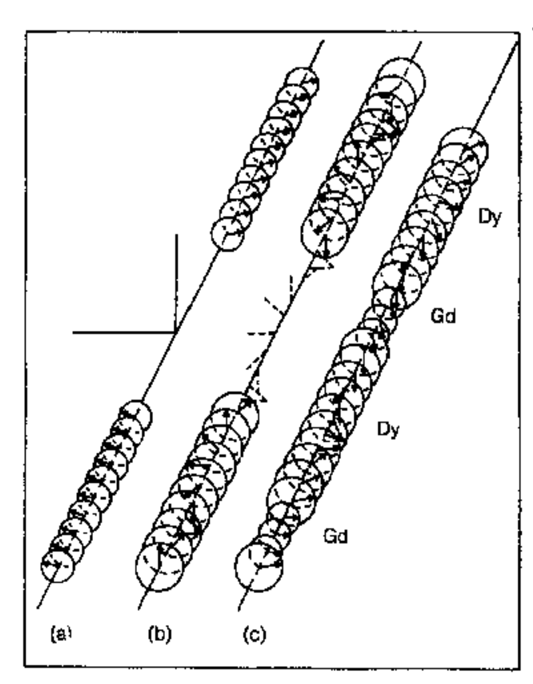


图 6-27 三种稀土超晶格系统基面分量方向图解表示。(a)Gd/Y 斜反相畴结构；(b)Dy/Y 相关非公度螺旋；(c)Gd/Dy 非对称态(Majkrzak 等，1988)

· p. 494 ·

Co/Cu

既然 3d 磁性过渡族金属拥有较小的磁矩和巡游电子（这与局域稀土系统形成对照），那么生长包含 3d 磁性元素的单晶超晶格也是很有意思的。Cebollada 等（1989）制备并表征了单晶 Co/Cu 超晶格。中子衍射中各卫星峰的相对强度和峰位可以很好地由简单 step 模型作出解释。具有半整数指标 $m=1/2, 3/2, \cdots$ 的额外卫星峰的出现，表明零场时相邻的 Co 层经由插入层 Cu 层发生反铁磁耦合，导致了一个加倍的调制波长。极化中子衍射测量表明，半整数卫星峰的强度随磁场而下降，饱和场时下降为零。有关观察到的反铁磁基态的起源正在探索中。

6.3.4 铁磁共振

铁磁共振（FMR）技术是研究薄膜的平均磁化强度和多层膜层间耦合的一种强有力的工具。

对于匀质样品，FMR 频率由下式给出（Kittel，1948）：

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \mu_0^2[H + (N_y - N_z)M] \cdot [H + (N_x - N_z)M] \tag{6-47}$$

其中 γ 为旋磁化，ω 是共振频率，N_x，N_y 和 N_z 为退磁因子。外场 H 沿 z 轴方向。对薄膜来说，垂直和平行于薄膜表面的退磁因子分别为 1 和 0。当 H 平行于薄膜时，公式(6-47)简化为

$$\omega/\gamma = \mu_0[H_{\parallel}(H_{\parallel} + M)]^{1/2} \tag{6-48}$$

当 H 垂直于薄膜时，则为

$$\omega/\gamma = \mu_0(H_\perp - 4\pi M) \tag{6-49}$$

在多层膜样品中，考虑到磁矩不均匀分布的影响，在运动方程中加入了一个层间耦合项(White 和 Herring，1980)。结果为

$$\omega/\gamma = \mu_0[H_\parallel(H_\parallel + \langle M\rangle\eta)]^{1/2} \tag{6-50}$$

(这是 H 平行薄膜的情况)和

• p. 495 •

$$\omega/\gamma = \mu_0(H_\perp - \langle M\rangle\eta) \tag{6-51}$$

(这是 H 垂直薄膜的情况)。这里的 $\eta\equiv\langle M^2\rangle/\langle M\rangle^2$ 和括号指的是整个薄膜厚度的平均。根据公式(6-50)和(6-51)，实际测量到的数值是 $\langle M\rangle\eta$，对一个复杂的磁矩分布(比如一个包含反平行磁矩的区域)，它可能看起来好像大于样品的最大磁矩。

如果包括各向异性因子，共振场可以利用 Smit 和 Beljers(1955)导出的普适方程来计算：

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2\sin^2\theta}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial\theta^2}\frac{\partial^2 E}{\partial\phi^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial\theta\partial\phi}\right)^2\right] \tag{6-52}$$

其中，磁化强度 M 的极坐标是 θ 和 ϕ，场沿 z 轴方向。总能量密度 E 包含 Zeeman 能、静磁能和各向异性能(详性可参阅 Chappert 等，1986；Fleveris 等，1982)。

对于超晶格结构，通过求解 Maxwell's 方程组和有适当边界条件的描述磁化强度运动的 Landau-Lifshitz 方程(1035)，可以得到 FMR 场和完整的线形。Spronken 等人(1977)对于任意场方向和层间交换耦合讨论过这个问题。Vittoria(1985)引入了传递函数矩阵方法(这与磁性和介电层的两个相对表面处的微波场有关)；垂直配置时，他们得到了一个计算 FMR 吸收能谱的简单数字形式。表面阻抗的实部 $\mathrm{Re}Z_s$ 与 $\mu_0 H_i-\omega/\gamma$ 的函数关系示于图 6-28，其中 $H_i=H-M$ 是内场。由图可看出，当层数少时，只有一个 FMR 激发产生。随双层膜数 N 增加，在 $\mu_0 H_i<\omega/\gamma$ 场处出现一个次 FMR 线，这要归因于自旋波模。McKnight 和 Vittoria(1987)计算了由铁和铁合金层交替组成的磁性多层膜结构的 FMR 线形。模型假定了陡峭的界面，相邻层的自旋为铁磁耦合，交换常数为 A_{12}。计算中忽略了表面各向异性场。随 A_{12}增加，表面阻抗中的卫星线从组分材料的主铁磁共振线中分裂出来。卫星数比双层膜数多一。峰位、峰宽及振荡强度也紧紧依赖于相对层厚数。这种事实使得测量磁性层间耦合成为可能。

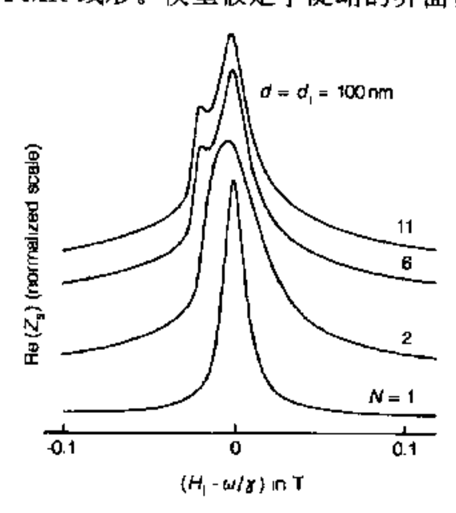


图 6-28 表面阻抗的实部 $\mathrm{Re}(Z_s)$与 $H_i-\omega/\gamma$ 的函数关系图。为比较起见，垂直刻度已经上移。$H_i=\omega/\gamma$ 是磁矩的一致进动 FMR 场。N 是双层膜数(Vittoria，1985)

• p. 496 •

一系列 MBE 生长的单晶 Fe/Cr/Fe(001)三明治的耦合共振模已经利用多频(2－14GHz)FMR 观察到(Krebs 等，1989 和 1990)。当把磁化强度和磁电阻数据结合起来就会发现，$1.2\mathrm{nm}<d_{cr}<2.5\mathrm{nm}$ 的样品在零磁场时表现出反向排列的 Fe 层(图 6-29)。AF 耦合可以通过在总能量密度 E 上增加一项 $J\hat{M}_1\cdot J\hat{M}_2$ 表示。

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) + J\hat{M}_1\cdot\hat{M}_2 \tag{6-53}$$

其中 $E_1(E_2)$是 Fe 膜 1(2)的能量密度。FMR 数据

揭示了两个共振模，对应于 $\boldsymbol{M}_1$ 和 $\boldsymbol{M}_2$ 的相内和相外进动。耦合 J/M 在 $d_{cr}=1.6\text{nm}$ 时出现峰值，这与从 $0.9\text{nm}<d_{cr}<3\text{nm}$ 的 Cr/Fe(001)多层膜分析中发现的 J 的单调变化(Van Dau 等，1988)形成对比。这种情况是合理的，因为当 d_{cr} 消失时，Fe 层间的直接交换作用将把它们铁磁耦合在一起。人们还不了解 J 对 Cr 厚度的依赖关系及 J 的物理起源。

20nm 厚的 Ni 与 $Ni_{78}Fe_{22}$ 薄膜经过 0 到 20nm 厚的插入 Ag 膜的磁耦合已经由 FMR 在 330 GHz 时作过研究(Layadi 等，1990)。从对 FMR 模的位置、强度和线宽的拟合中可以发现，层间耦合遵守经验关系 $\exp(-d_0/2.86)$，其中 d_0 为 Ag 层厚度(以 nm 为单位)。

对 Co/Ni (Krishnan, 1985), Co/Cr (Ramakrishna 等，1987)和 Ni/C(Krishnan 等，1988)多层膜也进行了 FMR 研究。

在结束 FMR 的讨论之前，我们要强调指出，表面波矢量特定的几何形状由 Bogacz 和 Ketterson 提出(1985)。它利用一个类折测线"触角"，其中的空隙定义了面内波矢量。工作表明这种方法将耦合体自旋波和 Damon Eshbach 模(见下节)。至今这种方法还没有应用过。

• p. 497 •

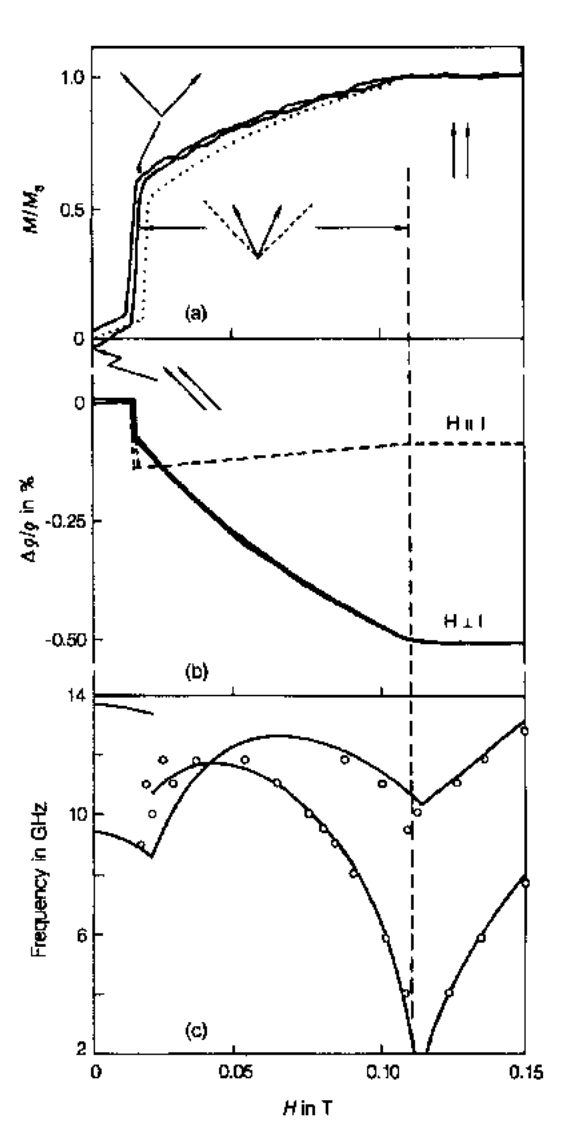


图 6-29 $d_{Cr}=1.3\text{nm}$ 的 Fe/Cr/Fe(001)薄膜的磁性。(a) H//[110]时的磁化强度的场依赖关系，各层磁矩的相对取向也已表示出；(b)纵向和横向磁电阻；(c) H//[110]的磁共振数值(Krebs 等，1989)

6.3.5 光散射

6.3.5.1 引言

材料对外部探针的线性响应由它的元激发谱的性质控制。在磁性超晶格中，它的元激发如自旋波是结构作为一个整体的集体激发，因此它具有与任一成分相联系的模明显不同的性质，虽然现在已进行的静态磁化强度，中子衍射和铁磁共振研究可以依据单层膜或较大数量的界面效应来解释，但是集体的自旋波激发是迄今所报道的第一个也是惟一的一个动力学的集体特性。

磁性超晶格的集体自旋波模在过去的 10 年里已得到广泛的研究。Camley 等人(1983)研究了由铁磁和非磁层交替组成的体系的自旋波和光散射谱，考虑了 Zeeman 和偶极相互作用(忽略了交换作用)。Grünberg 和 Mika(1983)也研究了类似的体系。后来

Hillebrands(1988)作了推广处理,考虑了交换作用和表面各向异性的贡献。由介电层分隔的磁性层系统的磁极化也已做了研究(Thibaudeam 和 Caille,1985;Zhou 和 Gong,1989)。首次详细的超晶格结构自旋波模的实验研究是 Grimsditch 等(1983)报道的 Ni/Mo 金属超晶格的 Brillouin 散射研究。自早期的工作以来,对各种磁性超晶格结构实验光散射研究都有报道。可以得到有关这个问题的综合评论(Cardona 和 Güntherodt,1982,1989)。

6.3.5.2 磁性超晶格中的自旋波激发

磁性介质中自旋波的色散关系由长程场(自旋的磁偶极场)和晶格自旋间的短程交换耦合来确定。偶极场对波的频率的贡献是 $\gamma\mu_0 M_s$ 的量级,这里 M_s 是饱和磁化强度,γ 是旋磁比。这是一几乎对所有材料都依赖于微波方式(regime)的频率。所用 Zeeman 场 $\boldsymbol{H}_0$ 对频率的贡献是 $\gamma\mu_0 M_0$。自旋间的短程相互作用是(来源于量子机制的)交换作用,以 γDq^2 来表示,其中 D 是交换劲度常数。包含上述各因子,无穷大的各向同性铁磁体中自旋波的长波色散关系由著名的 Holstein-Prinakoff(1940)表示给出:

$$\omega_B(\boldsymbol{q}) = \gamma\mu_0[(H_0 + Dq^2)\cdot(H_0 + M_s\sin^2\theta + Dq^2)]^{1/2} \tag{6-54}$$

其中 θ 是 $\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{M}_s$ 的夹角。当 $\boldsymbol{q}\to 0$ 时,ω_B 有极值:

$$\omega_B = \gamma\mu_0 H_0, \theta = 0 \tag{6-55a}$$

$$\omega_B = \gamma(B_0 B)^{1/2}, \theta = \frac{\pi}{2} \tag{6-55b}$$

其中 $B_0 = \mu_0 H_0$, $B = \mu_0(H_0 + M_s)$;这与薄膜几何学的公式(6-54)一致。

· p. 498 ·

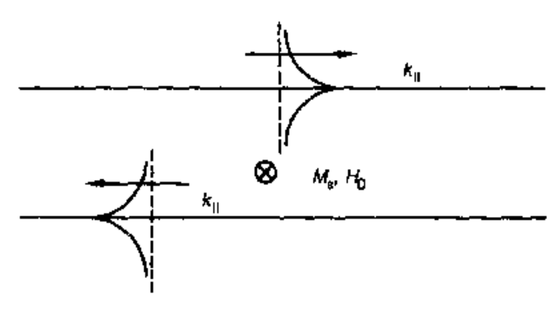


图 6-30 薄的铁磁性薄膜中表面自旋波的图解表示

除体模式外,铁磁体表面还出现了一个附加激发,被称作 Damon-Eshback(DE)模(1961)或表面磁子。不存在交换作用时,表面磁子的频率 ω_s 给出如下:

$$\omega_s = \frac{\gamma}{2}(B_0/\sin\theta + B\sin\theta) \tag{6-56}$$

存在一个临界角 $\theta_c = \sin^{-1}(B_0/B)^{1/2}$,它对应于 $\omega_s = \gamma(B_0 B)^{1/2}$。超过这个角度,DE 膜就自发蜕变为体自旋波。DE 自旋波最显著的特点是它的非对易传播。传播只能在一特定的方向范围内进行。有交换耦合时,$\theta = 90°$时,有

$$\omega_s'(q) = \gamma\mu_0[H_0 + \frac{1}{2}M_s + D'q^2] \tag{6-57}$$

厚度为 d 的孤立铁磁薄膜拥有的表面自旋波沿薄膜传播,并被局域在两表面之间,如图 6-30 所示。两波沿相反方向传播。当 $\boldsymbol{M}_s$ 和 $\boldsymbol{H}_0$ 均与表面平行,并且 I 垂直于 $\boldsymbol{M}_s$ 时,这些波的频率给出如下:

$$\omega_s(q_{\|}) = \gamma\mu_0[(H_0 + \frac{1}{2}M_s)^2 - \frac{1}{4}M_s^2\exp(-2q_{\|}d)]^{1/2} \tag{6-58}$$

薄膜中的类体膜仍然由公式(6-54)给出,但是已有了驻波特性,q 的允许值限制为 $I = n\pi/d$,其中 n 为整数。

现在我们来讨论交替包含厚为 d 的铁磁层和厚为 d_0 的非磁层的无限大超晶格的情

况。作为一个整体结构的集体激发可能被激发。在这类超晶格中,每个界面支持一个表面模。这些表面模被它们的偶极场耦合,当 d_0 减小时分裂成一个带。因此,我们有可能垂直于界面运输能量的 Bloch 态。

Camley 等进行了理论计算(1983)。结果表明自旋驻波没有耦合,保持由公式(6-54)给出的频率。类表面模($\omega_{s'}$)相互耦合形成一个模带,由下式给出:

$$\omega(q_{\|},q_{\perp}) = \gamma\mu_0[H_0(H_0 + M_s) + \frac{1}{4}M_s^2 w]^{1/2} \tag{6-59}$$

其中

$$w = \frac{2\sinh(q_{\|}d)\sinh(q_{\|}d_0)}{\cosh[(d + d_0)q_{\|}] - \cosh[(d + d_0)q_{\perp}]} \tag{6-60}$$

对于半无限超晶格,理论表明,假设 $d>d_0$,存在一个作为一个整体的超晶格类表面磁子。它的频率由 $\omega_s=\gamma\mu_0(H_0+\frac{1}{2}M_s)$ 给出,等于磁化强度为 M_t 的体材料的表面波频率[超晶格的平均磁化强度为 $M_s d/(d+d_0)$]。

• p. 499 •

上述理论只有在偶极极限下有效,这时偶极模与交换模的频率完全分开。交换作用(同各向异性一样)被忽略。尽管理论能够产生超晶格中集体自旋波模的显著特征,但近来对超薄 Fe 膜光散射的研究显示 Fe 层厚度小时存在较大的界面各向异性(Hillebrands 等,1987)。厚度小于 60nm 时可以看到,随薄膜厚度减小,Brillouin 线的频移增加。Hillebrands 等把这种现象归因于磁表面各向异性,并基于 DE 静磁表面模作了计算(用有效体各向异性代替磁表面各向异性)。他们的结果示于图 6-31。这个问题又由 Rado 和 Hicken(RH)(1988)重新作了检验。后者的计算基于磁化强度 M_s 的运动方程在静磁极限下的解答。表面各向异性已经利用 Rado 和 Weertman 的普适的交换边界条件引入(1959),尽管这种边界条件没有被普遍接受。他们的计算实际上得出了与 Hillebrands 等给出的相同的结果。Rado 和 Hicken 的计算表明,当薄膜厚度 d≤1.5nm,薄膜厚度小到可以与自旋波长相比拟,这样薄膜基本上均匀磁化。从而交换效应可以被忽略,面利用有效体各向异性是合理的。

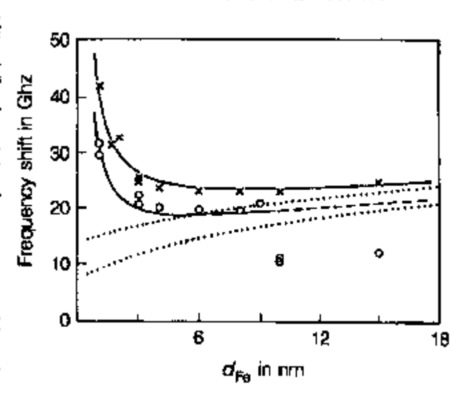


图 6-31 外场分别为 0.1T(十字号)和 $3\times10^{-3}T$(空心圆)的自旋波频率与 Fe 膜厚度的函数关系。实线和虚线分别为考虑和不考虑表面各向异性的理论结果(Hillebrands 等,1987)

RH 理论的另一个有趣的结果是计算出的 Brillouin 移动含有自旋波模的附加分支,而在没有交换作用时它将不会存在。

RH 理论已被 Hillebrands(1988)推广用于处理两类多层膜结构:(i)包含交替铁磁和非磁层的常规结构;(ii)包含不同磁性的磁性层的全铁磁多层膜结构(Fe/Ni)。当 $d<30$nm 时,界面各向异性处于优势,偶极模的频率呈现出一个特征性的增加。在交换模[以典型的 $1/d^2$ 行为表征,见公式(6-54)]与偶极模交叉的区域,产生了一个基本由界面各向异性所确定的能隙。在全磁性多层膜结构情况下,预言将出现新型的集体自旋波(比如耦合交换模)。模分裂强烈依赖于界面交换常数 A_{12};所以在感兴趣的范畴内测量自旋波频率可以得到 A_{12}的确定值。

6.3.5.3 光散射谱

波矢为 $\boldsymbol{k}_i$ 频率为 ω_i 的入射光被波矢为 $\boldsymbol{q}$ 频率为 ω 的自旋波散射为 $\boldsymbol{k}_s,\omega_s$ 态，如下：

$$\boldsymbol{k}_s - \boldsymbol{k}_i = \pm \boldsymbol{q} \tag{6-61}$$

和

$$\omega_s - \omega_i = \pm \omega \tag{6-62}$$

• p. 500 •

其中＋号和－号指的是磁振子的吸收(反 Stokes 过程)和发射(Stokes 过程)。已经表明，相应于自旋波光散射的优势相互作用是经由产生于自旋轨道耦合引起的介电常数 ε 的涨落。自旋涨落同光的磁矢量间的直接相互作用相对较弱。

Brillouin 散射尤其适合于研究薄膜和超晶格中的自旋波。对背散射方式，被深测自旋波的波矢量由激光束的波长 λ 和入射角 α 根据下式确定：

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\alpha \tag{6-63}$$

对于 $\lambda\sim500\text{nm}$，最大值 q 是 $2\times10^7\text{m}^{-1}$的量级，它小到足够使静磁近似有效，又足够大使带 q 的项对自旋波频率有一个显著的贡献。106nm 厚的非晶 $Fe_{80}B_{20}$薄膜典型的 Brillouin 谱如图 6-32 所示。表面模(SM)只在 Stokes 边(较低刻度)可以看到。这种状况在外场反向时转向。标号为 A_1-A_4 和 S_1-S_3 的峰分别是反 S(较高刻度)和 S 体驻波模。看到的 S-反 S 不对称来源子表面处磁子反射对称性的缺乏，是与相应于 DE 模(Camley 等，1981)传播的非对易性相同的不对称性。实验观察与理论较好地一致。

近来，LS 技术是探测较薄薄膜中驻波模的唯一方法。由公式(6-54)可看出，对较小的

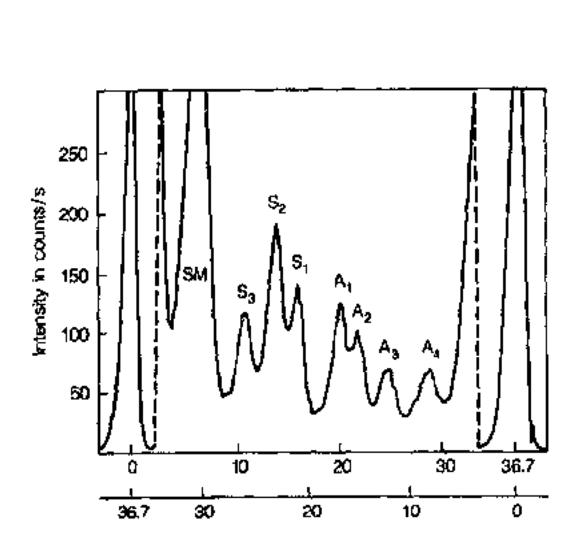


图 6-32 厚度 106nm 非晶 $Fe_{80}B_{20}$样品中磁子的 Brillouin 谱，磁场为 0.26T，沿样品膜面方向。标号 SM 的峰是 Stokes 表面磁子，而 A_1-A_4 和 S_1-S_3 则分别标示反 Stekes 和体磁子的 Stokes 次结构(Grimsditch 等，1983)

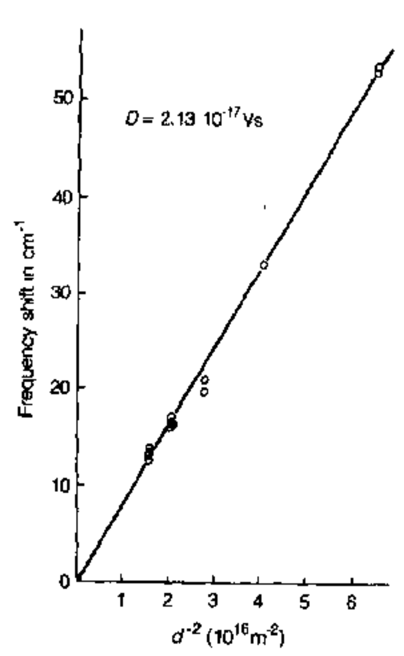


图 6-33 由 Raman 光谱得到的自旋驻波模频率与 d^{-2}的关系[$1\text{cm}^{-1}\approx30\text{GHz}$，Blament 等，1985]

d，交换项占优势，导致 $\omega\propto 1/d^2$。8nm 厚 Fe 膜的模频率与 d^{-2}的关系图示于图 6-33。$\gamma D(n\pi)^2$的大小由斜率确定。所看到的是 $n=2$ 的模。$n=1$ 的模可能被 Rayleilh 尾部所遮掩。

• p. 501 •

在多层膜中形成一个类表面特性的带，但是，如果双层膜数是有限的，模带实际上分裂成分离的峰，如 Grünberg 和 Mika(1983)首次指出的那样。这由对两个 Co/Nb 多层膜样品的测量证实(图 6-34)(Rupp 等，1985)。标号 P 和 M 的峰分别相应于声子和磁子。这些峰的位置与外场的关系由理论很好地作出了解释。

图 6-35 表示 Fe/Pd 超晶格典型的 Brillouin 谱(Hillebrands，1988)。当 $d\approx d_0$ 时(线 a)，可以看出具有强烈 S-反 S 不对称的宽类表面模带。当 $d\ll d_0$ 时(线 b)，由于减小的通过 Pd 层的偶极耦合，自旋波带变窄。当 $d_0\ll d$ 时(线 c)，在反 S 谱线上可看到一个强烈的分离的模，可辨明这是一个超晶格表面自旋波模。($d=d_0$ 时它应同集体自旋波带一同出现。)转向的外场改变了谱线的 S 和反 S 部分(线 d)。

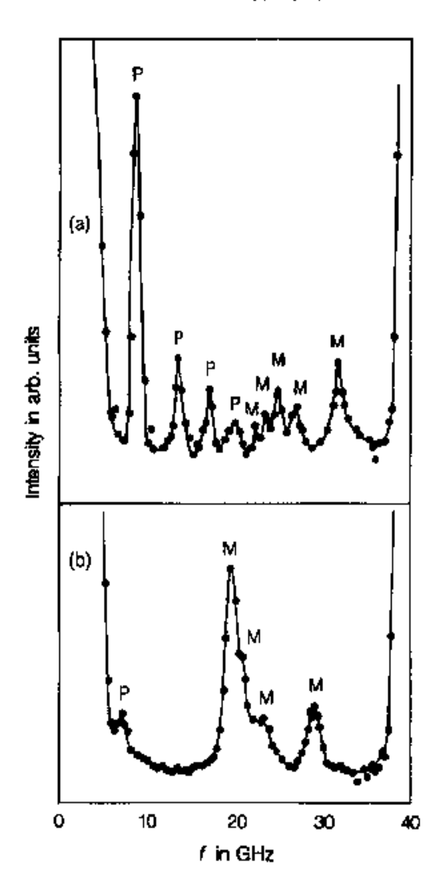


图 6-34 两个 Co/Nb 多层膜的 Brillouin 散射谱(Stokes)。(a)$d_{Co}/d_{Nb}=21\text{nm}/14\text{nm}$；(b)$d_{Co}/d_{Nb}=11\text{nm}/10\text{nm}$。磁子(M)和声子(P)一同被观察到(Rupp 等，1985)

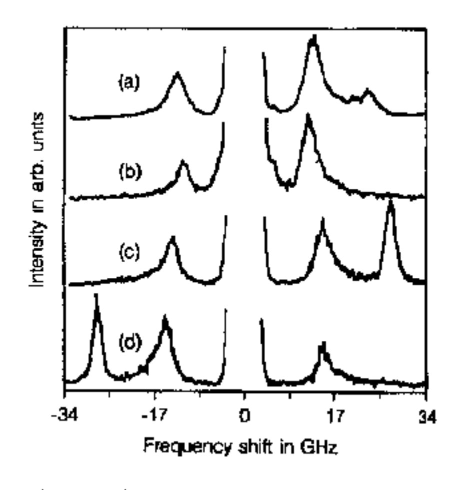


图 6-35 室温下 Fe/Pd 超晶格在 0.1T 外场时的 Brillouin 谱。(a)$d=2.19\text{nm}$ 和 $d_0=2.43\text{nm}$；(b)$d=4.17\text{nm}$ 和 $d_c=13.87\text{nm}$；(c)，(d)$d=4.1\text{nm}$ 和 $d_0=0.91\text{nm}$。(d)中外场方向相对(c)发生转动(Hillebrands，1988)

• p. 502 •

惟一对超晶格中自旋驻波的观察是 Kueng 等(1984)报道的。在 $d=d_0\approx 55\text{nm}$ 的 Mo/Ni 超晶格中，除了带上的峰之外，在较高观察也可看到附加峰。通过拟合这种额外峰

对磁场的依赖性与公式(6-54),作者们指出,这个峰相应于每层中的最低自旋驻波模,层间耦合没有强烈修正相对于单层独立薄膜的峰的位置。

具有反铁磁层间交换耦合的 Fe/Cr 多层膜中的 LS 谱已由 Saurenbach 等(1988)报道过。Mattson 等(1990)研究了 Cu/Ni 超晶格中的磁子。

从如上所述谱线及 6.3.5.2 节中概述的形式,就可以确定磁性参数。迄今从 LS 实验得到的参数已由 Grünberg(1989)列表给出。

6.4 超导性质

人工结构超晶格的超导性质尤其引人注目,因为调制波长可以与描述超导状态的各种尺度相比。Ginzberg-Landau(GL)唯象理论(St. James 等,1969)可以描述观察到的许多性质。然而,我们必须记住:GL 理论通常只在体转变(零场)温度附近有效。对金属超晶格,如果由体转变温度相差较大的材料构成,并且有边界条件确定的界面,GL 理论只能是半定量的或定性的。要获得更加可靠的定量的结果,就必须拓宽 BCS 理论到非均匀系统。虽然最有效的理论处理涉及到热 Green 函数(Abrikosov 等,1963;Lifshitz 和 Pitaevski,1980),但 de Gennes(1966)证实可以通过 Bogoliubov(1959)自洽场方法获得大多数相关的结果。本节就基于 GL 理论可以理解的行为开始我们的讨论,这个理论很好的讨论可参见(de Gennes,1966 和 Tinkham,1980)。这里使用 Lifshitz 和 Pitaveski(1980)的标记。

6.4.1 Ginzburg-Landau 理论

GL 理论假定(及微观理论证实)存在复数序参量 ψ,它接近相变温度,支配热力学自由能(F)相于与正常状态的值 F_n 的变化。通过变分过程得到下面两个 Ginzburg-Landau 方程(见第 4 章):

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla-\frac{2ie}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)^2\psi+a\psi+b|\psi|^2=0 \tag{6-64}$$

$$j=-\frac{ie\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)-\frac{2e^2}{m}|\psi|^2\boldsymbol{A} \tag{6-65}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 是矢势。

我们一般只对接近相变的行为感兴趣,这时,$|\psi|^2$ 非常小,b 看作常数及 $a=\alpha(T-T_c)$。在此情形下,式(6-64)中的最后一项可以忽略,则得到线性 GL 方程,其形式上全同于定态薛定谔方程。

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla-\frac{2ie}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)^2\psi+a\psi=0 \tag{6-66}$$

• p. 503 •

对于 $A=0$ 和 $a<0$,存在 e^{ikz}形式的解,其中 $k^2=-\frac{4ma}{\hbar^2}=\frac{4m\alpha(T_c-T)}{\hbar^2}$。因此引入一个基本的长度,金兹堡-朗道相干长度 ξ,$\xi=\left[\frac{\hbar^2}{4m\alpha(T_c-T)}\right]^{1/2}$。对于 ψ 的空间变化可以忽略不计的情形,方程(6-65)简化为 London 方程:

$$j=-\frac{2e^2}{m}|\psi|^2\boldsymbol{A} \tag{6-67a}$$

将其代入 Maxwell 第四个方程，以及使用$\nabla \cdot B=0, B=\mu_0 H$，我们得到

$$\nabla^2 \boldsymbol{H} = \frac{1}{\lambda_L^2}\boldsymbol{H} \tag{6-67b}$$

其中 $\lambda_L^2 \equiv \frac{m}{2\mu_0 e^2|\varphi|^2} = \frac{mb}{2\mu_0 e^2 \alpha(T_c - T)}$。方程(6-67b)具有 e^{-x}/λ_L形式的解。因此，在 GL 唯象理论中引入第二个长度，London 穿透深度 λ_L。注意到当从低温接近相变点时，λ 和 ξ 都以$(T_c-T)^{-1/2}$形式发散。而它们的比值 $\chi(=\frac{\lambda_L}{\xi})$为常数。参数 χ 在确定体超导材料的磁性质方面起着至关重要的作用。

6.4.1.1 各向异性超导体

现在开始讨论入工结构超晶格的 GL 理论。在某些情形，可以把人工结构超晶格看成各向异性超导体。在方程(6-64)的动能项中形式上引入一个有效质量张量，可以把各向异性包含到 GL 唯象理论中：

$$\frac{1}{2}\left[-\mathrm{i}\hbar\left(\nabla - \frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)\right]\cdot\left(\frac{1}{2\boldsymbol{m}}\right) \tag{6-68}$$
$$\cdot\left[-\mathrm{i}\hbar\left(\nabla - \frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)\right]\psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0$$

对于在膜面上各向同性的超晶格(由于织构或晶体几何学对称性)，倒易有效质量张量可以写成：

$$\left(\frac{1}{\boldsymbol{m}}\right) = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_x} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z} \end{bmatrix} \tag{6-69}$$

其中 x 和 y 轴位于膜面，z 轴沿成分调制方向。方程(6-69)倒过来就是有效质量张量 $\boldsymbol{m}$。

现在给出上临界磁场 H_{c2}的表达式。接近场相关相变温度时，序参量变得非常小，这时，非线性项可以忽略。如果引入两个相干长度

$$\xi_x \equiv \left(\frac{\hbar^2}{4m_x\alpha(T_c - T)}\right)^{1/2}$$

和

$$\xi_z = \left(\frac{\hbar^2}{4m_z\alpha(T_c - T)}\right)^{1/2}$$

并且引入通量 $\phi_0 = \frac{h}{2e}$，则上临界磁场 H_{c2}为*

$$H_{c2}(\theta) = \frac{\phi_0}{2\pi[\sin^2\theta\xi_x^2\xi_z^2 + \cos^2\theta\xi_x^4]^{1/2}} \tag{6-70}$$

• p. 504 •

其中 θ 为磁场与 z 轴之间的夹角。尤其，对于磁场平行和垂直薄膜平面，则分别有

* 为了方便，在下面上临界磁场表达式中，忽略 μ_0。但 H 单位仍为 Tesla，而非 A/m。

$$H_{c2\parallel} = \frac{\phi_0}{2\pi\zeta_x\zeta_z} \tag{6-71a}$$

和

$$H_{c2\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_x^2} \tag{6-71b}$$

因此，上临界磁场角度依赖性由 ξ_x 和 ξ_y 两个参数描述(Lawrence 和 Doniach，1971)。注意到：方程(6-71a)和(6-71b)都导致上临界磁场与(T_c-T)呈线性关系。

用方程(6-69)中的$\left(\frac{1}{m}\right)$代替 m^{-1}，方程(6-67a)就可以推广到各向异性超导体情形。各向异性 London 穿透深度可以通过适当的替代得到。

Saint-James 和 de Gennes(1963)首先讨论了磁场平行于薄膜平面时的表面超导现象。这种表面超导的上临界磁场 H_{c3}与 H_{c2}的关系为

$$H_{c3} = 1.7H_{c2} \tag{6-72}$$

上述效应定性地改变了方程(6-70)预言的 H_{c2}的角度相关性。

6.4.1.2 薄超导片：Tinkham 公式

在超导层之间的(Josephson)耦合可以忽略的极限情况下，超导体/绝缘体超晶格可视为具有厚度为 d 的超导片。当 d 减少时、边缘散射和减少的维度效应将引起 T_c 降低(并将最终改变相变特征)。然而，这里 T_c 和 d 看作是相互独立的参数。如果考虑平行磁场情形，在 $A=-Hzy$ 规范中，假定方程(6-66)有 $\psi=u(z)e^{ik_x x-ik_y y}$形式的解，则得到微分方程：

$$-\frac{\hbar^2}{4m}u'' + m\omega_c^2(z-z_0)^2u + \left(a + \frac{\hbar^2k_x^2}{4m}\right)u = 0 \tag{6-73}$$

其中 $\omega_c=\frac{eH}{m}$和 $z_0=\frac{\hbar k_y}{2eH}$，

采用边界条件：

$$\left(\Delta\Psi - \frac{2ie}{\hbar}A\psi\right)\cdot\hat{\boldsymbol{n}} = 0 \tag{6-74}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 是垂直于表面的单位矢量。上述并不是一般性边界条件，只适应光滑的非磁性超导/绝缘体或超导-真空界面。对于 $d\ll\xi$，方程(6-73)中的第二项可看作微扰，则满足边界条件的零阶解是 $u=$常数。这时，有

$$-a = \frac{m\omega_c^2d^2}{12} \tag{6-75}$$

其中假定 $z_0=0$(使得 a 最小)，立即导出：

$$H_{c2\parallel} = \frac{\sqrt{12}\phi_0}{2\pi\xi d} \tag{6-76}$$

· p. 505 ·

方程(6-76)完全不同于方程(6-71)，减少的维度效应导致$\frac{d}{\sqrt{12}}$代替 ξ_z。因为方程(6-76)中只有一个 ξ 因子，$H_{c2\parallel}$与温度的关系由 $H_{c2}\propto(T_c-T)$改变成 $H_{c2}\propto(T_c-T)^{1/2}$，这两种行为分别对应于二维和三维情况。

现在考虑磁场与薄片成任意角度，矢势形式为

$$A = \hat{y}(x\cos\theta - z\sin\theta)H \tag{6-77}$$

定义*

$$H_{c2\parallel} = \frac{\sqrt{12}\phi_0}{2\pi\xi d} \text{ 和 } H_{c2\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\zeta^2}$$

得到

$$1 = \frac{H_{c2}(\theta)}{H_{c2\perp}}|\cos\theta| + \frac{H_{c2}^2(\theta)}{H_{c2\parallel}^2}\sin^2\theta \tag{6-78}$$

注意这个表达式的角度相关性(首先由 Tinkham 提出)完全不同于式(6-70b);尤其在 $\theta=\pi/2$ 时,有一个峰值。

6.4.1.3 具有铁磁性边界的薄片

现在考虑边界条件 $u(z)_{z=\pm d/2}=0$ 的问题。在实际中,两层铁磁膜夹住一层超导膜的三明治结构近似为这种条件,这时对破缺使得序参数在非常小的距离范围内变为零[正如 Tokuyasu 等讨论的弱边界条件(1988);Millis 等也讨论过这个问题(1988)]。对于 $H=0(\omega_c=0)$,满足边界条件和线性 GL 方程的本征函数为

$$\mu = \mu_0\cos kt \tag{6-79}$$

对于基态有 $kd=\pi$。这将导致相变温度的降低,其值为

$$T_c = T_{c0} - \frac{\hbar^2\pi^2}{4mad^2} \tag{6-80}$$

T_{c0}是体相变温度,T_c 是满足新的边界条件的相变温度。从微扰理论计算得出,外加平行磁场进一步导致相变温度的降低(Wong 和 Ketterson,1986),结果为

$$H_{c2\parallel} = \frac{5.53\phi_0}{2\pi\xi d} \tag{6-81}$$

其值可以和式(6-76)形成对照,式(6-81)代入式(6-78)得到角度相关性。

6.4.1.4 超导-绝缘超晶格

因为 Josephson 效应,超导/绝缘超晶格是一个非常有趣的系统。最简单的模型是假定无限薄的超导与厚度为 s 的绝缘层通过序参数隧道(Josephson 耦合)。根据 Lawrence 和 Doniach(1971),引入下列修改的 GL 方程:

• p. 506 •

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar}\mathbf{A}_\perp\right)^2\psi_n$$

$$-\frac{\hbar^2}{4m_z s^2}\left(\psi_{n+1}e^{-\frac{2ie}{\hbar}A_z s} - 2\psi_n + \psi_{n-1} + e^{-\frac{2ie}{\hbar c}A_z s}\right) + a\psi_n + b|\psi_n|^2\psi_n = 0 \tag{6-82}$$

$$j_n = -\frac{ie\hbar}{2m}(\psi_n^*\nabla\psi_n - \psi_n\nabla\psi_n^*) - \frac{2e^2}{m}A_\perp|\psi_n|^2 \tag{6-83}$$

和

---

* 这里涉及的相干长度实际上是前一节引入的平面相干长度。

$$j_{zn+1,n}=-\frac{ie\hbar}{2m_zS}\left(\psi_{n+1}e^{-\frac{2ie}{\hbar}\overline{A}_z s}\psi_n^*-\psi_{n+1}^*e^{+\frac{2ie}{\hbar}\overline{A}_z s}\psi_n\right) \tag{6-84}$$

定义 $\overline{A}_z=\frac{1}{s}\int_{ns}^{(n+1)s}A_z\mathrm{d}z$。序参数 $\psi_n(r)$ 与指数 n 有分离的相关性和 $\boldsymbol{r}=x\hat{\boldsymbol{x}}+y\hat{\boldsymbol{y}}$ 有连续的相关性，然而，总的矢势在所有的点定义为 $\boldsymbol{A}_\perp+A_z\hat{\boldsymbol{z}}$。流过平面 n 与 $n+1$ 之间隧道电流方程(6-84)等价于第一 Josephson 方程(写成规范不变形式)。

Klemn 等(1975)首先详细研究了方程(6-82)的解。

对于磁场垂直薄膜情况，又一次遇到谐振问题。对于磁场 H 平行于平面，解更加复杂。接近零场相变温度，上临界磁场为 $H_{c2\parallel}=\frac{\varphi_0}{2\pi\xi\xi_z}$，其中 $\xi=\left(\frac{h^2}{4ma}\right)^{1/2}$ 和 $\xi_z=\left(\frac{h^2}{4m_za}\right)^{1/2}$。对于温度进一步偏离相变温度 T_c，本征值 a 和相应的平行临界场都变大，序参量变得略偏离势的最小处，谐振近似不再成立。Mathieu 函数(Abramowitz 和 Stegun，1970)在高场下展开得到：

$$H_{c2\parallel}=\frac{\phi_0}{2\pi s^2\left(1-\frac{s^2}{2\xi_z^2}\right)^{1/2}}\left(\frac{m}{m_z}\right)^{1/2} \tag{6-85}$$

方程(6-85)仅仅在满足 $\xi_z\cong\frac{s}{\sqrt{2}}$ 温度下成立；然而仅当 $\xi_z>\frac{s}{\sqrt{2}}$ 时，H_{c2} 为实数。当 $\xi_z<\frac{s}{\sqrt{2}}$ 时，没有实数解，临界场变得形式上无穷大(此时，温度 T^* 满足 $\xi_z(T^*)=\frac{s}{\sqrt{2}}$)。在真实系统中，这种发散会被顺磁效应消除(将在后面讨论)。

Deutcher 和 Entin-Wohlman(1978)将以上模型推广到厚度为 s 的绝缘隔离层和厚度为 d 的超导薄层通过 Josephon 耦合组成的超晶格。这里，仅仅引用这个模型在极限情况下的结论。在 $H\to0(T\to T_c)$ 情况下，有

$$H_{c2\parallel}=\frac{\phi_0}{2\pi\xi\xi_z\left(\frac{\Lambda}{s}\right)} \tag{6-86}$$

把它看作具有 $H_{c2\parallel}\propto(T_c-T)$ 的三维(3D)行为。

高场行为由下式支配：

$$1-\frac{H^2}{H_\parallel^2}-2\frac{\xi^2}{s^2}\frac{m}{m_z}=-\frac{\phi_0^2}{2\pi^2H^2s^4}\frac{\xi^2}{\Lambda^2}\left(\frac{m}{m_z}\right)^3 \tag{6-87}$$

当 $H\to\infty$ 时，有 $H_{c2\parallel}=H_\parallel$；即得到孤立薄片的上临界磁场，具有 $H_{c2\parallel}\propto(T_c-T)^{1/2}$ 的二维(2D)行为。因此，温度降低时，3D-2D 转变发生。注意在 Deutcher Entin-Wohlman 模型($d\neq0$)中避免了在 Lawrence-Doniach 超晶格模型中的发散问题。

• p. 507 •

6.4.1.5 超导-正常金属超晶格

虽然可以建立金属/超导或超导/超导超晶格相变温度的 Ginzburg-Landau 理论，低体相变温度的膜层引起的相变温度的降低可能非常大，通常在超过序参量的四次方展开范围。因此，基于这个理由，通常使用微观理论描述这样的系统。这里不列出 GL 表达式(讨论见 Jin 和 Kettrson，1986)。

6.4.1.6 Josephson 超晶格中的波传播

到现在为止，仅讨论了超晶格的静态性质。动力学(时间相关的)性质也同样重要。仅讨论 London 极限下的 Josephson 耦合的超导/绝缘超晶格中的波传播。Auvil 和 Ketterson(1987)首先讨论了这一问题，Song 等人(1987)进一步进行了深人研究。这里仅引用计算的结果，进行一些讨论以澄清它们的物理意义。

Swihart(1961)首先讨论了 SIS 三明治中的波传播。这种结构像波导，但不同于平行薄板之间传播的标准问题。必须允许磁场穿入超导层一个 London 深度[见式(6-68)]，而另一方面，电场限制在绝缘层区域(厚度 a)(注意 $a \ll \lambda_L$)。结中电磁波传播速度为

$$\bar{c} = \frac{1}{\left[\varepsilon\mu\left(1 + \frac{2\lambda_L}{a}\right)\right]^{1/2}} \tag{6-88}$$

其中 ε 是绝缘层的介电常数，μ 是磁导率(为了简化，两种介质的磁导率认为相同)。如果取 $\lambda_L \cong 50\text{nm}$ 和 $a \cong 1\text{nm}$，波传播速率比在自由空间小十倍(假定 $\varepsilon_1 = \mu_1 = 1$)定性地说，波的磁场逃离窄的结区而软化了介质导致这种现象发生。如果重复 Swihart 的 S/I 超晶格计算，超导层的厚度为 b，则在 $b \ll \lambda_L$ 极限下，传播速度为

$$\bar{c} = \frac{c}{\left[\varepsilon\mu\left(1 + \frac{b}{a}\right)\right]^{1/2}} \tag{6-89}$$

对于对称超晶格($b=a$)，速度仅减少$\sqrt{2}$因子。传播速度的增加意味着在超晶格(结)和自由空间界面上存在一个小的阻抗失配。因此，产生一个大的 Josephson 辐射输出，多结的存在也贡献输出。

超导层内的 London 方程和绝缘层内的 Maxwell 方程的解受到界面上的 Maxwell 边界条件和超导层之间的 Josephoson 耦合的限制，得出下列相位差 Φ 的偏微方程：

$$\left(\nabla_\perp^2 - \frac{1}{\bar{c}^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Phi(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\delta_J^2}\sin[\Phi(\boldsymbol{r},t)] \tag{6-90}$$

· p.508 ·

其中 $\boldsymbol{r}$ 是结平面上的坐标，$\nabla_\perp^2$ 是二维 Laplacian 算子，$\bar{c}$ 前面有定义，λ_J 是 Josephson 穿透深度，由下式给出：

$$\lambda_J^{-2} = \frac{2\pi\mu_0 j_m}{\phi_0}(a + 2\lambda_L) \quad (\text{SIS 三明治}) \tag{6-91}$$

或

$$\lambda_J^{-2} = \frac{2\pi\mu_0 j_m}{\phi_0}(a + b) \quad (\text{SI 超晶格}, b \ll \lambda_L) \tag{6-92}$$

其中 j_m 是 Josephson 方程($j = j_m\sin\Phi$)参量。Kulik(1965)首先导出了方程(6-91)和方程(6-90)。Ferrell 和 Prange(1963)更早得到了静态方程；Auvil 和 Ketterson(1987)得到了方程(6-92)和方程(6-90)。方程(6-90)是 Sine-Gordon 方程，它是完全可积并有许多有趣的孤子解。这里不加以讨论(见 Lamb，1980)。Josephson 超晶格的动力学性质的实验研究实质上有待进一步研究。从方程(6-90)解出的波传播和产生问题从属于 Maxwell 方程(见 Auvil 和 Ketterson，1987)；注意下面性质，对于小的相位变化 Δ，方程(6-90)约化为

Klein-Gordon 形式：

$$\left(\nabla_{\perp}^{2}-\frac{1}{\bar{c}^{2}}\frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}}\right)\Delta\Phi=\frac{1}{\lambda_{J}^{2}}\Delta\Phi \tag{6-93}$$

有一个平面波形式的解：

$$\Delta\Phi\sim e^{ik\chi-i\omega t} \tag{6-94}$$

其中

$$\omega^{2}=\omega_{0}^{2}+\bar{c}^{2}k^{2} \tag{6-95}$$

这里 $\omega_0=\bar{c}/\lambda_J$，称为 Josephson 等离子频率。它是截止频率，低于它，波就不能在超晶格或结中传播。方程(6-90)的静态形式为

$$\nabla_{\perp}^{2}\Phi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\lambda_{J}^{2}}\sin\Phi(r) \tag{6-96}$$

在穿过结区相移非常小的极限情况下，则可以近似地认为 $\sin\Phi\cong\Phi$，对于 Hy，解的形式为

$$\Phi(x)=\Phi(0)e^{-x/\lambda_J} \tag{6-97}$$

从 Maxwell 方程 Josephson 方程 $J=j_m\sin\Phi$ 看到，磁场也有类似形式的解 $H_y(x)\sim e^{-x/\lambda_J}$，即磁场只能从边缘穿过结区一有限距离 λ_J(因此称为 Josephson 穿透深度)，则超晶格处于 Meissner 状态。在相反的极限下，$\sin\Phi$ 横穿结区许多圈，则近似地写成 $\Phi\cong\frac{2\pi y}{l}$，当 $b\gg\lambda_L$，$l=\Phi_0/(a+b)\mu_0H$(在两个不同的极限下，通量占据面积 $l(a+b)$ 或 $l(a+2\delta)$)。在此极限下，超晶格处在一系列等空间线聚在绝缘层的中间状态。这两个区域的相变对应于超晶格的 H_{c1}。

Song 等(1987)研究了四层超晶格情形，其中两个相继的绝缘层厚度分别为 a_1 和 a_2，而两个相继的导电层厚度分别为 b_1 和 b_2。

6.4.2 微观理论

• p. 509 •

现在讨论人工结构超晶格的超导性质的微观理论，限于讨论第二类超导体的零场相变温度和上临界磁场的温度相关性。如果相变是二级的，相变温度可以从 Gorkov 的线性自洽条件确定。这个条件可以从 Bogoliubov 自洽势理论(1959)导出(无须使用 Green 函数)。Jin 和 Ketterson(1986)详细讨论了此过程，从今以后称之为 JK。这里只给出理论的主要部分。采用 de Gennes(1964a，1964b，和 1966)和 Takahashi 和 Tachiki(1986a 和 1986b)的方法，Silvert(1975)理论在清洁极限情形。理论推广到超导相，需要扩展各种的 de Gennes 准经典近似。最有效的方法是 Eilenberger(1968)方法。Serene 和 Rainer(1983)和 Alezaxder 等详细做了介绍。Biagi 等(1985，1986)和 Menon 和 Arnold(1985)使用了其他理论方法。

6.4.2.1 线性自洽条件

首先回想确定超导相变温度 T_c 和在相变温度处的能隙的坐标相关性 $\Delta(\boldsymbol{r})$ 的线性积分方程。按照 de Gennes(1963)[正像 JK 的方程(A35)和方程(A39)]：

$$\Delta(\boldsymbol{r})=\int K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\Delta(\boldsymbol{r}')d^{3}r' \tag{6-98}$$

其中

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=V(r)k_{\mathrm{B}}T\sum_{\omega}\sum_{m,n}\frac{\phi_m^*(\boldsymbol{r}')\phi_n^*(\boldsymbol{r}')\phi_m(\boldsymbol{r})\phi_n(\boldsymbol{r})}{(\xi_m+\mathrm{i}\hbar\omega)(\xi_n-\mathrm{i}\hbar\omega)} \tag{6-99}$$

这里 $\phi_n(\boldsymbol{r})$和 ξ_n 是(缺乏对序势情形下)单离子自洽本征函数和正常态的能量,$V(\boldsymbol{r})$一般是坐标相关的对序势,ω 是 Matsubara 频率,$\hbar\omega_\nu=2\pi k_{\mathrm{B}}T(\nu+1/2)$,其中 ν 是所有正和负整数*。

相变温度是方程(6-98)存在第一个非平凡解时的温度(即 $\Delta(\boldsymbol{r})\neq 0$)。$\Delta(\boldsymbol{r})$是与坐标有关的能隙函数[因为方程(6-98)是线性方程,所以 $\Delta(\boldsymbol{r})$仅确定倍增因子]。通过适当的处理,核可以写成形式:

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=L^3k_{\mathrm{B}}T\sum_{\omega}\int\frac{N(\xi)V\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\xi'}{(\xi-\mathrm{i}\hbar\omega)(\xi'+\mathrm{i}\hbar\omega)}\cdot g_\xi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\hbar\Omega) \tag{6-100}$$

其中

$$g_\xi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\hbar\Omega)=\frac{\sum_{m,n}\langle n|\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r})\mathscr{C}|m\rangle\langle m\ \mathscr{C}^+\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}')|n\rangle\delta(\xi-\xi_n)\delta(\xi_m-\xi_n-\hbar\Omega)}{\sum_n\delta(\xi-\xi_n)} \tag{6-101}$$

而 $\hbar\Omega\equiv\xi'-\xi$。

$\mathscr{C}$ 是电荷共扼算子,$\boldsymbol{R}$ 是坐标算子。假定在与对序作用相关的能量范围内,函数 g_ξ 与 ξ 无关。考察方程(6-101)的傅里叶变换:

· p. 510 ·

$$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)=\int\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega t}g(r,\boldsymbol{r}',\Omega)\mathrm{d}\Omega \tag{6-102}$$

通过把方程(6-102)插入方程(6-100)和对 $\mathrm{d}\xi'$和 $\mathrm{d}\xi'$进行二次积分,得到:

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\frac{2\pi}{\hbar}L^3k_{\mathrm{B}}TN(0)V\cdot\sum_{\omega}\int_0^\infty\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-2|\omega|t}g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) \tag{6-103}$$

进一步处理,$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'t)$重写成:

$$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)=\frac{\sum_n\langle n|\delta[\boldsymbol{R}(t)-\boldsymbol{r}]\mathscr{C}(t)\mathscr{C}^+(0)\delta[\boldsymbol{R}(0)-\boldsymbol{r}']|n\rangle\delta(\xi-\xi_n)}{\sum_n\delta(\xi-\xi_n)} \tag{6-104}$$

定态 $\mathscr{C}$ 由通常的 Heisenberg 运动方程给出:

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{C}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\mathscr{H}',\mathscr{C}]=-\frac{e}{m}[\nabla\cdot A+A\cdot\nabla]\mathscr{C}\cong\frac{-2e}{\hbar}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{V} \tag{6-105}$$

其中 $\mathscr{H}'$由矢势产生的 Hamiltonian 微扰,V 是速度算子。半经典量$\frac{2e}{\hbar}\boldsymbol{A}\cdot V$ 是 Cooper 相

---

* 对于熟悉 Gorkov(Abrikosov 等,1963)超导理论的人,K 可以写成 $K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=Vk_{\mathrm{B}}T\sum_{\omega}\mathscr{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\mathscr{G}_{-\omega}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$,其中 $\mathscr{G}_w$ 是单粒子 Green 函数。

改变速率；即$\frac{d\mathscr{C}}{dt}=-\frac{d\phi}{dt}\mathscr{C}$或$\mathscr{C}(t)=e^{-i\phi(t)}\mathscr{C}(0)$。

当$A=0$时，$\mathscr{C}(t)$与时间无关，有$\mathscr{C}^{+}\mathscr{C}=1$，并且$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$可以简单地解释为关联函数。它测量在$t=0$时位于$\boldsymbol{r}'$能量为$\xi$的粒子在时间$t$位于$\boldsymbol{r}$的振幅。在计算振幅时，对能量为$\xi$的粒子的所有状态求和，方程(6-104)中的分母对总的状态密度归一化振幅。

在均匀系统中，方程(6-98)可以写成：

$$\Delta(\boldsymbol{r})=\int K(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\Delta(\boldsymbol{r}')d^3r' \tag{6-106}$$

完整晶体仅在不连续平移下具有不变性，而合金不具有平移不变性，即不是齐次的。然而，对于大多数情况，超导中感兴趣的距离标度是相干长度的数量级，即大于粒子之间的间距。假定取方程(6-106)的平均形式为

$$\overline{\Delta(\boldsymbol{r})}\int\overline{K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}\ \overline{\Delta(\boldsymbol{r}')}d^3\boldsymbol{r}' \tag{6-107}$$

$\overline{K(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})}\to K(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})$和$\overline{\Delta(\boldsymbol{r})}\to\Delta(\boldsymbol{r})$，则导出方程(6-106)；取平均的详细过程是复杂的，详细讨论见 Abrikosov(1963)(对于超晶格情况，必须考虑层间产生的宏观非均匀性)。方程(6-107)的傅里叶变换为

$$\Delta(\boldsymbol{q})=K(\boldsymbol{q})\Delta(\boldsymbol{q}) \tag{6-108}$$

存在$K(\boldsymbol{q})=1$或$\Delta(\boldsymbol{q})=0$形式的解。一个均匀系统(不是超晶格)对应于$\boldsymbol{q}=0$。$K(\boldsymbol{q})=1$时的温度对应于相变温度。如果边界条件要求$\boldsymbol{q}$有非零值，则$K(\boldsymbol{q}\neq0)=1$将发生在被抑制的相变温度$T_c(\boldsymbol{q})<T_c(\boldsymbol{q}=0)$。

• p. 511 •

6.4.2.2 扩散支配极限下的自洽条件

现在的讨论限于第二类超导体，平均自由程小于相干长度，即$l<\xi$。同时，如果为了避免局域相互作用效应，必须满足$k_Fl\gg1$(其中k_F是费米波矢)。在比非弹性弛豫时间短但比弹性散射时间长的时间内，电子以恒定能量扩散。通过傅里叶变换，容易证实：

$$g(\boldsymbol{q},t)=e^{-Dq^2|t|} \tag{6-109}$$

其中D是电子扩散系数，$D=\frac{1}{3}V_F^2\tau$，τ是弹性弛豫时间，则$K(q)$为

$$K(\boldsymbol{q})=\frac{2\pi}{\hbar}k_BTN(0)V\sum_{\omega}\frac{1}{2|\omega|+Dq^2} \tag{6-110}$$

方程(6-110)的求和是发散的，这是由于在 BCS 作用V中忽略了切断。利用适当的技巧，可以避免这种发散。$K(\boldsymbol{q})$重写为

$$K(\boldsymbol{q})=K(\boldsymbol{0})+[K(\boldsymbol{q})-K(\boldsymbol{0})] \tag{6-111}$$

注意：

$$K(\boldsymbol{0})=\int\frac{d\xi N(\xi)V(\xi)}{2\xi}\tanh\frac{\beta\xi}{2} \tag{6-112}$$

右边是在相变温度的 BCS 理论中的通常积分，给出：

$$K(\boldsymbol{0})=N(0)V\ln\left(\frac{1.14\hbar\omega_D}{k_BT}\right) \tag{6-113}$$

其中ω_D是德拜切断能量。第二项可以写成$N(0)V\chi(\xi^2q^2)$，其中：

$$\xi^2 \equiv \frac{\hbar D}{2\pi k_B T} = \frac{hV_F l}{6\pi k_B T}$$

和

$$\chi(z) \equiv \psi\left(\frac{z}{2}+\frac{1}{2}\right)-\psi\left(\frac{1}{2}\right) \tag{6-114}$$

$\psi(z)$是γ函数(Abramowitz 和 Stegun,1970,p. 259)。结合上面各式,有

$$K(\boldsymbol{q}) = N(0)V\left[\ln\left(\frac{1.14\theta_D}{T}\right)-\chi(\xi^2 q^2)\right] \tag{6-115}$$

其中 $\theta_D=\frac{h\omega_D}{k_B}$。

6.4.2.3 有限磁场下的扩散支配极端情形

早先提及的 $g(\boldsymbol{r},t)$满足扩散方程,可以写成

$$\left(D\nabla^2-\frac{\partial}{\partial|t|}\right)g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)=0 \tag{6-116}$$

其中 Lapacian 算子可以是相对 $\boldsymbol{r}$ 或 $\boldsymbol{r}'$ 的;另外 g 在样品表面必须满足一定的边界条件及初始条件$\lim\limits_{t\to 0} g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$。为了在矢势存在情况下满足规范不变性,Laplacian 算子必须写成$\nabla\to\nabla-\frac{2ie}{\hbar}A(\boldsymbol{r})$。这个初看令人惊讶的过程[方程(6-116)是扩散方程而不是薛定谔方程]。在微观上可以做出合理的解释(见 de Gennes,1965 或 JK)。因此,在磁场存在情况下,方程(6-116)变为*

$$\left\{D\left[\nabla'-\frac{2ie}{\hbar}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')\right]^2-\frac{\partial}{\partial|t|}\right\}g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)=0 \tag{6-117}$$

· p. 512 ·

当对 $\boldsymbol{r}$ 操作时,取方程(6-117)中大括号内算符的复共扼。

通过找出满足边界条件的算子 $D[\nabla-\frac{2ie}{\hbar}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})]^2$ 的本征函数 $g_n(\boldsymbol{r})$和本征值 Ω_n,容易求解积分方程(6-100),即

$$D\left[\nabla-\frac{2ie}{\hbar}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right]^2 g_n(\boldsymbol{r})=-\Omega_n g_n(\boldsymbol{r}) \tag{6-118}$$

观察到

$$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)=L^{-3}\sum_n g_n^*(\boldsymbol{r}')g_n(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\Omega_n|t|} \tag{6-119}$$

满足扩散方程(相对于 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}'$),从完备关系上看,在 $t=0$ 时,约化为 $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$。相对于时间的傅里叶变换得出:

$$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\Omega)=\frac{1}{2\pi L^3}\sum_n g_n^*(\boldsymbol{r}')g_n(\boldsymbol{r})\frac{2\Omega}{\Omega^2+\Omega_n^2} \tag{6-120}$$

方程(6-120)插入方程(6-118)给出:

$$\Delta(\boldsymbol{r})=\frac{2\pi}{\hbar}k_B T N(0)V\cdot\sum_\omega\sum_n\frac{g_n(\boldsymbol{r})}{2|\omega|+\Omega_n}\int \mathrm{d}^3 r' g_n^*(\boldsymbol{r}')\Delta(\boldsymbol{r}') \tag{6-121}$$

---

* 当 $A(r)\neq 0$ 时,g 可能是复函数,不能简单地解释为关联函数,因为关联函数是正定的。不过仍可以认为是信息函数。复数性质来源于在 GL 理论中超导序参量有振幅和相位。

从方程(6-121)，立即可以看出积分方程(6-98)的本征函数 g_n 本身。因为方程(6-98)的本征值是 1，必须有

$$1 = \frac{2\pi}{\hbar} k_B T N(0) V \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega| + \Omega_n} \tag{6-122}$$

注意到最小的本征值 Ω_0 导致最高的相变温度。从围绕方程(6-115)的讨论中，则立即得到：

$$\ln \frac{T(0)}{T(H)} = \chi\left(\frac{\hbar\Omega_0}{2\pi k_B T}\right) \tag{6-123}$$

其中 $T(H)$ 是场相关的相变温度。对于体超导材料，如果认为 D 与 $\frac{\hbar}{4m}$ 相等，则方程(6-118)等价于线性金兹堡-朗道方程。最小的本征值为

$$\Omega_0 = \frac{1}{2}\frac{eH}{m} = \frac{2eDH}{\hbar}$$

或

$$\ln \frac{T(0)}{T(H)} = \chi\left(\frac{eDH}{\pi k_B T}\right) = \chi\left(\frac{\hbar DH}{\phi_0 k_B T}\right) \tag{6-124}$$

它就是对于第二类超导体材料上临界磁场的著名的 Maki-de Gennes Werthamer 结果。

6.4.2.4 自旋相关势

如果要包括自旋顺磁性，自旋-轨道耦合和磁性杂质效应，需要更一般形式的核。一般形式的核为*

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{2} V k_B T \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{M,N} \sum_{\omega} \frac{\phi^*_{N\alpha}(\boldsymbol{r}) \mathscr{K}^+_{\alpha\beta} \phi_{M\beta}(\boldsymbol{r}) \phi^*_{M\gamma}(\boldsymbol{r}') \mathscr{K}_{\gamma\delta} \phi_{N\delta}(\boldsymbol{r}')}{(\xi_M + i\hbar\omega)(\xi_N - i\hbar\omega)} \tag{6-125}$$

• p. 513 •

实质上的修改是用算符 $\mathscr{K}$(Wigner 时间逆算符)取代 $\mathscr{C}$：

$$\mathscr{K} \equiv i\sigma_2 \mathscr{C} \tag{6-126}$$

其中 σ_2 是泡利矩阵，$\phi_{N\alpha}$是正常态平均场 Hamiltonian 的本征函数。类似方程(6-101)，引入关联函数：

$$g_\xi^{(\nu)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) = -\frac{1}{2} \sum_n \delta(\xi - \xi_{n,v}) \frac{\langle n,\nu | \delta[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}(t)] \mathscr{K}^\dagger(t) \mathscr{K}(0) \delta[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}(0)] | n,\nu \rangle}{\sum_n \delta(\xi - \xi_{n,v})} \tag{6-127}$$

其中又一次抑制 g 上的 ξ 下标。以关联函数的形式，进入能隙方程的核为

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = L^3 k_B T \sum_{\omega} \sum_{v} \int \frac{NV d\xi d\xi'}{(\xi - i\hbar\omega)(\xi' + i\hbar\omega)} g^{(v)}[\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',(\xi' - \xi)/\hbar] \tag{6-128}$$

或以类似于方程(6-103)：

---

* 对波函数的自旋坐标和自旋量子数必须加以区分。尤其 u_N 写成 $u_N = \begin{pmatrix} u_{N1} \\ u_{N2} \end{pmatrix}$，上和下分量对应于 $\alpha = 1,2$(或 ↑，↓)。对于 $N = (n, v)$，对应于 $\nu = 1,2$，有两个两分量波函数。在下面，用 ν, μ 表示自旋量子数，$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 表示自旋波函数。

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{2\pi}{\hbar}L^3 k_B T N V \sum_{\omega}\sum_{\nu}\int_0^{\infty} \mathrm{d}t \mathrm{e}^{-2|\omega|t} g^{(\nu)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) \tag{6-129}$$

引入时间相关的算符 $\mathscr{K}(t)$，考虑进入平均势的各种各样的对序破缺项效应：

$$\mathscr{K}(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathscr{K}'t/\hbar}\mathscr{K}(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{K}'t/\hbar} \tag{6-130}$$

形式上，Hamiltonian 中的自旋-轨道项和 $\mathscr{K}$ 对易。不过，有一个间接项暂时不考虑。$\mathscr{K}(t)$的时间导数服从 Heisenberg 运动方程，由下式给出：

$$\dot{\mathscr{K}}(t) = \left[-\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} + \frac{2\mathrm{i}}{\hbar}I\sigma_z - \frac{1}{\tau_s}\right]\cdot \mathscr{K}(t) \tag{6-131}$$

第一项产生于矢势，可从方程(6-105)导出，第二项解释自旋顺磁性直接来源于 $\mathscr{K}$ 和算符 $I\sigma$ 的对易性。这里 $I \equiv \frac{\mu_B H\chi}{\xi\chi^{(P)}}$，其中 χ 是实磁化率，$\chi^{(P)}$是带磁化率(即 $\chi/\chi^{(P)}$是与自旋顺磁性相关的交换增强因子)。最后一项解释磁性杂质引起的非关联(或 ergotic)的自旋翻转散射，包含在唯象模型中。建议读者参考 Abrikosov 的原始论文(1963)。项 τ_s 导致 $\mathscr{K}(t)$指数衰减，这种行为称为 ergodic。另一方面，项 I 导致 $\mathscr{K}(t)$的周期性行为，即 $\mathscr{K}(t\to\infty)\neq 0$，这种行为称为非各态历经。

上面已经讨论了矢势对上临界磁场的影响，这导致方程(6-124)。现在分别讨论电子顺磁性和杂质自旋的效应。对 $\mathscr{K}(t)$，解方程(6-131)。进入方程(6-127)中的量 $\mathscr{K}(t)^+\mathscr{K}(0)$由单位算符给出：

$$\mathscr{K}^{\dagger}(t)\mathscr{K}(0) = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega_L t} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Omega_L t} \end{pmatrix} \tag{6-132}$$

• p. 514 •

其中 Ω_L 是自旋-Larmour 频率，$2I/\hbar$[$K(t)$总是反幺正矩阵]。

因此，有下列相变温度隐方程：

或 $$1 = \frac{2\pi}{\hbar}NVk_BT\sum_{\omega}\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-2|\omega|t}\cdot\frac{1}{2}[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega_L t} + \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\Omega_L t}]$$

使用(6-114)，有

$$1 = \frac{\pi}{\hbar}N(0)Vk_BT\cdot\sum_{\omega}\left[\frac{1}{2|\omega| + \mathrm{i}\Omega_L} + \frac{1}{2|\omega| - \mathrm{i}\Omega_L}\right] \tag{6-133}$$

$$1 = N(0)V\left\{\ln\frac{1\cdot 14\hbar\omega_D}{k_BT} - \frac{1}{2}\left[\chi\left(\frac{i\hbar\Omega_L}{2\pi k_BT}\right) + \chi\left(\frac{-i\hbar\Omega_L}{2\pi k_BT}\right)\right]\right\} \tag{6-134}$$

或使用性质 $\mathrm{Im}\psi\left(\frac{1}{2}+\mathrm{i}y\right) = \frac{\pi}{2}\tanh(\pi y)$，则有

$$\ln\left(\frac{T_c}{T}\right) = \mathrm{Re}\chi\left(\frac{\mathrm{i}\hbar\Omega_L}{2\pi k_BT}\right) \tag{6-135}$$

Chandrasekav(1962)和 Clogston(1962)首先考察了泡利顺磁性引起的相变温度的减小。

下一步，考虑稀释磁性杂质的孤立效应。方程(6-131)右边的最后一项引起 $\mathscr{K}(t)$的

时间相关性为*

$$\mathscr{K}(t) = e^{-t/\tau_s}\mathscr{K}(0) \tag{6-136}$$

或 $\mathscr{K}^+(t)\mathscr{K}(0)=e^{t/\tau_s}$，类似于导致方程(6-134)的讨论，同样得出：

$$1 = \frac{2\pi}{\hbar}NVk_BT\sum_{\omega}\frac{1}{2|\omega| + \frac{1}{\tau_s}} \tag{6-137}$$

或

$$\ln\left(\frac{T_c}{T}\right) = \chi\left(\frac{\hbar}{2\pi k_B T\tau_s}\right) \tag{6-138}$$

现在回到自旋轨道耦合问题。这里采用唯象方法，在方程(6-131)引入特定的自旋-轨道弛豫项，可以重现 Fulde-Maki 的结果(1963)。我们加进的项必须有下列性质：在缺乏时间反转破缺微扰情况下，不会引起时间反演算符从 $t=0$ 进化。正比于算符 $\mathscr{K}$ 和它的转置 $\widetilde{\mathscr{K}}$ 之和的项满足这个条件。在下面仅讨论 Larmor 和轨道-自旋项。方程(6-131)变成：**

$$\dot{\mathscr{K}} = i\Omega_L\sigma_z \cdot \mathscr{K}(t) - \frac{1}{\tau'}(\mathscr{K} + \widetilde{\mathscr{K}}) \tag{3-139}$$

其中 τ' 是唯象的自旋-轨道散射时间。必须解满足初始条件 $\mathscr{K}(0)=\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix}\mathscr{C}$ 的方程(6-177)。计算虽然冗长但比较直接，这里仅给出 $\mathrm{Tr}\mathscr{K}(t)\mathscr{K}(0)$ 的最终结果。通过方程(6-129)确定相变温度：

• p. 515 •

$$\mathrm{Tr}\mathscr{K}^+(t)\mathscr{K}(0) = \left(1 + \frac{1}{(1-\Omega_L^2\tau'^2)^{1/2}}\right)e^{-a_+t} + \left(1 - \frac{1}{(1-\Omega_L^2\tau'^2)^{1/2}}\right)e^{-a_-} \tag{6-140}$$

其中

$$a_\pm = -\frac{1}{\tau'}[\pm(1-\Omega_L^2\tau'^2)^{1/2} - 1] \tag{6-141}$$

对方程(6-129)进行时间积分和对 ω 求和，则得到相变温度的 Fulde-Maki(1966)的表达式。

$$\ln\left(\frac{T_c}{T}\right) = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{1}{(1-\Omega_L^2\tau'^2)^{1/2}}\right]\chi\left(\frac{\hbar a_+}{\pi k_B T}\right) + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{(1-\Omega_L^2\tau'^2)^{1/2}}\right]\chi\left(\frac{\hbar a_-}{\pi k_B T}\right) \tag{6-142}$$

为了与更微观的近似建立联系，必须定义 $\tau'=3\tau_{so}$，其中 τ_{so} 是 Abrikosov 和 Gorkov 引入的自旋-轨道散射时间。在 $\frac{1}{\tau'}\to 0$ 的极限下，方程(6-142)必须简化到方程(6-135)。在 $\tau'\to 0$ 的极限下，相变温度不受到抑制。

---

* 当杂质变浓时，由于它们自身的相互作用，而开始进动。在外磁场存在的情况下，经典自旋矢量作 Larmour 进动，这种动力学效应使理论大大复杂化。

** Ferrell(1959)引入自旋轨道耦合效应解释 Knight 移动的实验结果，Anderson(1958)和 Abrikosov 等(1963)进一步加以发展，Fulde 和 Maki(1966)，Werthamer(1963)和 Maki(1966)使用 Green 函数近似研究了减少泡利顺磁性引起的对破缺效应。

最后给出包括矢势效应的结果，表达式仍然由方程(6-142)给出，然而

$$a_{\pm} = \frac{1}{\tau'}\left[1 \mp \sqrt{1 - \Omega_L^2 \tau'^2}\right] + \frac{\Omega_0}{2} \tag{6-143}$$

其中 Ω_0 加在方程(6-124)上的方程给出。

6.4.2.5 宏观非均匀超导体

到现在为止，我们讨论的唯一宏观非均匀性涉及位置相关的矢势描述的外磁场。然而，研究人工金属超晶格超导性的理由之一是观察由于不同超导性质的超导层产生的非均匀性引起的现象。为了讨论这种情况，必须重新阐述前面三节所讨论的理论。这里仅讨论第二类超导，因为第一类超导需要比通常更完备的电子结构的描述。对每层，引入三个参数：扩散系数 D，状态密度 N 和 BCS 对作用 V（人们也想给予不同的德拜温度 θ_D），抓住层状第二类超导材料的基本物理思想。

首先把方程(6-99)重新写成

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = k_B T V(\boldsymbol{r}) \sum_{\omega} Q_{\omega}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \tag{6-144}$$

其中

$$Q_{\omega}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \equiv \sum_{m,n} \frac{\phi_m^*(\boldsymbol{r}')\phi_n^*(\boldsymbol{r}')\phi_m(\boldsymbol{r})\phi_n(\boldsymbol{r})}{(\xi_m + i\hbar\omega)(\xi_n - i\hbar\omega)} \tag{6-145}$$

$Q_{\omega}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 需要对 $\boldsymbol{r}$ 或 $\boldsymbol{r}'$ 求积分，现在只讨论零场（$H=0$）情况，这时可选择 $\phi_n(\boldsymbol{r})$ 为实数，并写成 $w_n(\boldsymbol{r})$。从 $w_n(\boldsymbol{r})$ 的正交性

$$\int Q_{\omega}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r' = \sum_n \frac{[w_n(\boldsymbol{r})]^2}{\xi_n^2 + (\hbar\omega)^2} \tag{6-146}$$

定义局域态密度为

$$N(\xi,\boldsymbol{r}) = \sum_n [w_n(\boldsymbol{r})]^2 \delta(\xi - \xi_n) \tag{6-147}$$

· p. 516 ·

则从近似 $N(\xi,\boldsymbol{r}) \approx N(\boldsymbol{r})$，有

$$\begin{aligned}\int Q_{\omega}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r' &= \int \frac{\mathrm{d}\xi}{\xi^2 + (\hbar\omega)^2} \sum_n [w_n(\boldsymbol{r})]^2 \delta(\xi - \xi_n) \\ &\approx N(\boldsymbol{r}) \int \frac{\mathrm{d}\xi}{\xi^2 + (\hbar\omega)^2} = \frac{\pi}{\hbar|\omega|} N(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{6-148}$$

正如前面讨论，关联函数支配脏（或清洁）超导体的行为。然而，方程(6-101)定义的关联函数通过总的状态密度归一化，对于宏观非齐次系统（像人工超晶格）是不恰当的。现在定义正交归一化关联函数为

$$\mathscr{G}_{\xi}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\Omega) \equiv \sum_{n,m} w_n(\boldsymbol{r}) w_m(\boldsymbol{r}) w_n(\boldsymbol{r}') w_m(\boldsymbol{r}') \cdot \delta(\xi - \xi_n) \delta[(\xi_n - \xi_m)/\hbar + \Omega] \tag{6-149}$$

下标 ξ 表示 $\mathscr{G}$ 是能量的函数。然而，与超导相关的能量的范围限制在费米能量附近。因此，假定 $\mathscr{G}$ 与 ξ 无关，在下面忽略下标。方程(6-149)的傅里叶变换可以写成：

$$\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) = \sum_n \langle n | \delta[\boldsymbol{R}(t) - \boldsymbol{r}] \delta[\boldsymbol{R}(0) - \boldsymbol{r}'] | n \rangle \delta(\xi - \xi_n) \tag{6-150}$$

使用前面讨论类似的过程，可以得到：

$$Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{2\pi}{\hbar}\int_0^\infty \mathrm{d}t\mathrm{e}^{-2|\omega|t}\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) \tag{6-151}$$

在扩散近似下，$\mathscr{G}$ 的行为由下式决定：*

$$\frac{\partial\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)}{\partial t} - D\nabla^2\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) = 0; t > 0 \tag{6-152}$$

函数 $\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$在 $t=0$ 时是奇异的。奇异性的形式和强度取决于 $t=0$ 时方程(6-152)Foriur 时间变换。使用截止性质：

$$\lim_{r\to r'}\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t=0) = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\sum_n |w_n(\boldsymbol{r})|^2\delta(\xi-\xi_n) = N(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{6-153}$$

从方程(6-152)和使用方程(6-151)和(6-153)，得到：

$$2|\omega|Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') - D\nabla^2 Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{2\pi}{\hbar}N(r)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{6-154}$$

方程(6-154)是描述宏观上非齐次超导体的基本方程。

现在的兴趣在人工超晶格，在极限下，垂直于超晶格平面法线的两个方向可以看作是均匀的。选取有关坐标为 x 和 y，正交平面方向的坐标为 z。形式上可以通过变量 $x-x'$ 和 $y-y'$ 换到 $\boldsymbol{q}_x$ 和 $\boldsymbol{q}_y$ 的傅里叶变换完成对 x 和 y 求平均。设 q_x 和 $q_y=0$，则方程(6-154)变换形式为

$$2|\omega|Q_\omega(z,z') - D\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}Q_\omega(z,z') = \frac{2\pi}{\hbar}N(z)\delta(z-z') \tag{6-155}$$

其中 $N(z) = \frac{1}{L^2}\int N(r)dxdy$，$L^2$ 为交界面面积，$Q_\omega(z,z')$是 $Q_\omega(z,z',q_x=0,q_y=0)$的缩写。

通过定义，满足方程(6-155)的函数 Q_ω 相对 z 和 z' 必须是对称的。微分算符应用两个变量都可以。

• p. 517 •

方程(6-155)应用到人工超晶格，需要满足界面边界条件。将采用 Gennes 边界条件

$$\frac{\Delta_A}{N_\mathrm{A}V_\mathrm{A}} = \frac{\Delta_B}{N_\mathrm{B}V_\mathrm{B}} \tag{6-156}$$

和

$$\frac{D_\mathrm{A}}{V_\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}\Delta_\mathrm{A}}{\mathrm{d}z} = \frac{D_\mathrm{B}}{V_\mathrm{B}}\frac{\mathrm{d}\Delta_\mathrm{B}}{\mathrm{d}z} \tag{6-157}$$

其中下标“A”和“B”分别表示介质 A 和介质B 的值。公式的导出，建议读者参考 JK 或 de Gennes 的原始工作(1964a 和 1964b)。

6.4.2.6 零场相变

在这一节，使用 Q_ω 的微分方程(6-155)和 dc Gennes 边界条件求解，人工金属超晶格的零场相变温度的能隙方程，并假定不存在自旋翻转散射。采用前面的本征函数的变种。假定超晶格由两种金属 A，B 交迭构成。A 和 B 的扩散系数和对势分别为 D_A，V_A 和 D_B，

---

* 在非齐次各向异性介质中，用$\nabla\cdot\mathbf{D}(r)\cdot\nabla$ 替代 $D\nabla^2$。

V_B。这里采用 Takahashi 和 Tachiki(1986)的方法,现在来说是最一般的方法。早期方法限制性更强,Ruggiero 和 Beaskey(1985)系统讨论了这方面的工作,包括 Dabrosavljevic 和 Kulik(1978),Ami 和 Maki(1975),Galaiko 和 Bezuglyi(1973),Nabutoskii 和 Shapiro (1981)和 Xing 和 Gong(1981)的工作。

寻找方程(6-155)$Q_\omega(z,z')$的对称形式的解:

$$Q_\omega(z,z') = [N(z)N(z')]^{1/2}\sum_{n,m} a_{nm}\psi_z^*(z')\psi_m(z) \tag{6-158}$$

其中 $\psi(z)$是下面方程的本征函数:

$$D(z) = \frac{d^2}{dz^2}\psi_n(z) + \Omega_n\psi_n(z) = 0 \tag{6-159}$$

这里在介质 A 或介质中 $D(z)=D_A$ 或 D_B 和 $N(z)=N_A$ 或 N_B,a_{nm}有待确定的扩展系数。

$\psi_n(z)$按下列条件归一化:

$$\int_0^\Lambda \psi_n^*(z)\psi_m(z)dz = \delta_{nm} \tag{6-160}$$

其中 Λ 是重复距离。

注意在 Q_ω 对 z 和 z'完全对称的情况下,ψ_n 可以限择为实数(正如上一节所假定)。方程(6-158)和(6-160)的 ψ_n^* 是与场相关的,而 Q_ω(和 Δ)不再要求是实数。方程(6-158)插入方程(6-155),可以证实:

$$Q_\omega(z,z') = \frac{2\pi}{\hbar}[N(z)N(z')]^{1/2}\sum_n \frac{\psi_n^*(z')\psi_n(z)}{2|\omega| + \Omega_n} \tag{6-161}$$

方程(6-121)插入能隙方程,则有

$$\Delta(z) = \frac{2\pi}{\hbar}k_BTV(z)[N(z)]^{1/2}\cdot\sum_\omega\sum_n\int\frac{[N(z')]^{1/2}\psi_n^*(z')\psi_n(z)}{2|\omega| + \Omega_n}\Delta(z')dz' \tag{6-162}$$

定义 $F(z)=\frac{\Delta(z)}{V(z)}$为对序振幅。$F(z)$按下列形式展开:

• p. 518 •

$$F(z) = [N(z)]^{1/2}\sum_{n'} c_{n'}\psi_{n'}(z) \tag{6-163}$$

方程(6-163)代入方程(6-162),可正实本征值由下式确定:

$$\left|\delta_{nm} - \frac{2\pi}{\hbar}k_BT\sum_\omega\frac{\langle m|NV|n\rangle}{2|\omega| + \Omega_m}\right| = 0 \tag{6-164a}$$

其中定义了矩阵元:

$$\langle m|NV|n\rangle \equiv \int\psi_m^*(z)N(z)V(z)\psi_n(z)dz \tag{6-164b}$$

方程(6-164)是形式解,最高温度 T_c 对应于相变温度。均匀超导是对应于$\langle m|NV|n\rangle = NV\delta_{mn}$时方程(6-164)的特殊情况,即行列式是对角的。每一个本征值 Q_ω 直接导出零行列式。因为 $\Omega_n=0$ 的最小本征值导致最高的相变温度,则有

$$1 = \frac{2\pi}{\hbar}k_BTNV\sum_\omega\frac{1}{2|\omega|} \tag{6-165}$$

等价于相变温度的 BCS 表达式*。

方程(6-159)的本征函数由介质 A 和 B 的解和边界条件方程(6-156)和(6-157)决定。从方程(6-158)可以清楚地看出,如果 $\psi(z)/[N(z)]^{1/2}$和$[N(z)]^{1/2}D(z)\frac{\mathrm{d}\psi(z)}{\mathrm{d}z}$在界面上连续**,则 $Q_\omega(z,z')$满足这些边界条件。

介质 A 和 B 分别占据 $0<z<a,b<z<0$。之后,系统周期性重复。在两个区域解的形式分别为 $\mathrm{e}^{\pm ik_\mathrm{A}Z}$和 $\mathrm{e}^{\pm ik_\mathrm{B}Z}$,其中 $k_\mathrm{A}=(\Omega/D_\mathrm{A})^{1/2}$和 $k_\mathrm{A}=(\Omega/D_\mathrm{B})^{1/2}$。

应用上面边界条件和 Bloch 定理导出下面方程:

$$\cos(k\Lambda)=\cos(k_\mathrm{A}a)\cos(k_\mathrm{B}b)-\gamma\sin(k_\mathrm{A}a)\sin(k_\mathrm{B}b) \tag{6-166}$$

其中:

$$\gamma\equiv\frac{D_\mathrm{A}^2N_\mathrm{A}^2k_\mathrm{A}^2+D_\mathrm{B}^2N_\mathrm{B}^2k_\mathrm{B}^2}{2D_\mathrm{A}D_\mathrm{B}N_\mathrm{A}N_\mathrm{B}k_\mathrm{A}k_\mathrm{B}} \tag{6-167}$$

这个限制 $k=\frac{2\pi n}{\Lambda}$和本征频率变为 Ω 的方程(6-166):

$$\cos(k_\mathrm{A}a)\cos(k_\mathrm{B}b)-\gamma\sin(k_\mathrm{A}a)\sin(k_\mathrm{B}b)=1 \tag{6-168}$$

[其中 $k_\mathrm{A}^2=(\Omega/D_\mathrm{A})$和 $k_\mathrm{B}^2=(\Omega/D_\mathrm{B})$]。

进行三角函数转换,方程(6-168)可以写成:

$$N_\mathrm{A}D_\mathrm{A}^{1/2}\tan\left(\frac{k_\mathrm{A}a}{2}\right)=-N_\mathrm{B}D_\mathrm{B}^{1/2}\tan\left(\frac{k_\mathrm{B}b}{2}\right) \tag{6-169}$$

值得注意的是:在 $\Lambda\to0$ 的极限下,从我们的一般性公式可得到 Cooper-de Gennes 极限(de Gennes,1964)。在此极限下,对于 $n>0,\Omega_n\to\infty$(Ω_0 总是为零),除了 00 项,行列式的所有项都为零。可以证实矩阵元:

$$\langle0|NV|0\rangle=\frac{N_\mathrm{A}^2V_\mathrm{A}a+N_\mathrm{B}^2V_\mathrm{B}b}{N_\mathrm{A}a+N_\mathrm{B}b}\equiv\rho \tag{6-170}$$

• p. 519 •

导出:

$$k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}=1.14\hbar\omega_\mathrm{D}\mathrm{e}^{-1/\rho} \tag{6-171}$$

6.4.2.7 *磁场下的相变温度*

在这一节,沿着 Takahashi 和 Tachiki 的路线,讨论磁场下人工金属超晶格的行为。对于有限磁场,必须推广 $Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$的表达式;为了一般性,也要包括泡利顺磁性,自旋轨道耦合和自旋翻转散射。从方程(6-125),有

$$Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\frac{1}{2}Vk_\mathrm{B}T\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\sum_{MN}\frac{\phi_{N\alpha}^*(\boldsymbol{r})\mathscr{K}_{\alpha\beta}^\dagger\phi_{M\beta}(\boldsymbol{r})\phi_{M\gamma}^*(\boldsymbol{r}')\mathscr{K}_{\gamma\delta}\phi_{N\delta}(\boldsymbol{r}')}{(\xi_M+i\hbar\omega)(\xi_N-i\hbar\omega)} \tag{6-172}$$

以关联函数的形式,从方程(6-129),则有

$$Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\frac{2\pi}{\hbar}\int_0^\infty\mathrm{d}t\cdot\mathrm{e}^{-2|\omega|t}[\mathscr{G}^{(1)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)+\mathscr{G}^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)] \tag{6-173}$$

---

* 具有非均匀扩散系数 $D(z)$和 $Z(z)V(z)$为常数的超导体有不变的相变温度(仅在零场下)。

** 可以等价地要求对数导数 $N(z)D(z)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\ln\psi(z)$是连续的。

其中：

$$\mathscr{G}^{(\nu)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'t) = -\frac{1}{2}\sum_{n}\delta(\xi-\xi_{n,\nu})\langle n,\nu|\delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}(t)]$$

$$\cdot\mathscr{K}^{+}(t)\mathscr{K}(0)\delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}(0)]|n,\nu\rangle \tag{6-174}$$

方程(6-131)或方程(6-139)支配 $\mathscr{K}(t)$的时间进化：

$$\dot{\mathscr{K}} = \left[-\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}+\frac{2i}{\hbar}I\sigma_z-\frac{1}{\tau_s}\right]\cdot\mathscr{K}(t)-\frac{1}{\tau'}(\mathscr{K}'-\widetilde{\mathscr{K}}_t) \tag{6-175}$$

参见 8.4.2.4 节的讨论，可以写成：

$$\mathscr{G}^{(\nu)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) = \frac{1}{2}\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)\exp\left(-\frac{2\mathrm{i}e}{\hbar c}\int_{r(0)}^{r(t)}A(s)\cdot\mathrm{d}s-\frac{t}{\tau_s}\right)[e^{-\mathrm{i}\Omega_L t}\delta_{\nu1}+\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\Omega_L t}\delta_{\nu2}] \tag{6-176}$$

其中 $\mathscr{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$由方程(6-150)给出。按照 6.4.2.3 节的讨论，必须修改微分算符规范不变形式$\nabla-\frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}A$。包括其他对 $\mathscr{K}$ 的时间进化有贡献的项，则必须解下面一对 $\mathscr{G}^{(\nu)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$的运动方程：

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\mathrm{i}\Omega_L(\boldsymbol{r})+\frac{1}{\tau_s(\boldsymbol{r})}+\frac{1}{\tau'(\boldsymbol{r})}\right]\mathscr{G}^{(1)}-\frac{1}{\tau'(\boldsymbol{r})}\mathscr{G}^{(2)}-D(\boldsymbol{r})\left[\nabla-\frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}A(\boldsymbol{r})\right]^2\mathscr{G}^{(1)}=0 \tag{6-177a}$$

和

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}-\mathrm{i}\Omega_L(\boldsymbol{r})+\frac{1}{\tau_s(\boldsymbol{r})}+\frac{1}{\tau'(\boldsymbol{r})}\right]\mathscr{G}^{(2)}-\frac{1}{\tau'(\boldsymbol{r})}\mathscr{G}^{(1)}-D(\boldsymbol{r})\left[\nabla-\frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}A(\boldsymbol{r})\right]^2\mathscr{G}^{(2)}=0 \tag{6-177b}$$

其中当作用到 $\boldsymbol{r}'$上时，则含∇ 的方括号内的算符取复共扼形式。解方程(6-177a)和(6-177b)要满足下面初始条件：

$$\mathscr{G}^{(\nu)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',0) = \frac{1}{2}N(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{6-178}$$

引入辅助函数：

$$R_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{2\pi}{\hbar}\int_0^\infty\mathrm{d}t\cdot\mathrm{e}^{-2\omega t}[\mathscr{G}^{(1)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)-\mathscr{G}^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)] \tag{6-179}$$

得到下面 Q_ω 和 R_ω 的对耦微分方程：

$$\left[2|\omega|+\frac{1}{\tau_s(\boldsymbol{r})}+\mathscr{L}\right]Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')+\mathrm{i}\Omega_L(\boldsymbol{r})R_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\frac{2\pi}{\hbar}N(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{6-180a}$$

和

$$\left[2|\omega|+\frac{1}{\tau_s(\boldsymbol{r})}+\frac{2}{\tau'(\boldsymbol{r})}+\mathscr{L}\right]R_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')+\mathrm{i}\Omega_L(\boldsymbol{r})Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=0 \tag{6-180b}$$

其中定义算符：

$$\mathscr{L} = -D(\boldsymbol{r})\left[\nabla-\frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}A(\boldsymbol{r})\right]^2 \tag{6-181}$$

类似 6.4.26 节的处理，Q_ω 和 R_ω 展开成规范不变微分方程的本征函数形式。

$$\left[\mathscr{L} + \frac{1}{\tau_s(\boldsymbol{r})}\right]\Psi_n(\boldsymbol{r}) = \Omega_n\Psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{6-182}$$

这里 Ω_n 是本征函数，观察到$\frac{1}{\tau_s(\boldsymbol{r})}$表现像薛定谔方程的势，$Q_\omega$ 和 R_ω 取形式：

$$Q_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = [N(\boldsymbol{r})N(\boldsymbol{r}')]^{1/2}\sum_{mn} b_{mn}\Psi_n^*(\boldsymbol{r}')\Psi_m(\boldsymbol{r}) \tag{6-183a}$$

和

$$R_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = [N(\boldsymbol{r})N(\boldsymbol{r}')]^{1/2}\sum_{mn} b_{mn}\Psi_n^*(\boldsymbol{r}')\Psi_m(\boldsymbol{r}) \tag{6-183b}$$

如果定义矩阵 Γ：

$$(\Gamma)_{ml} = (2|\omega| + \Omega_m)\delta_{ml} + \sum_k \frac{\langle m|\Omega_{\mathrm{L}}|k\rangle\langle k|\Omega_{\mathrm{L}}|l\rangle}{2|\omega| + \Omega_k} \tag{6-184}$$

和

$$\langle m|\Omega_{\mathrm{L}}|k\rangle = \int \mathrm{d}^3r\,\Psi_m^*(\boldsymbol{r})\Omega_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})\Psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6-185}$$

则有久期方程：

$$\left|\delta_{mn} - \frac{2\pi}{\hbar}k_{\mathrm{B}}T\sum_\omega\sum_l(\Gamma)_{ml}^{-1}\langle l|VN|n\rangle\right| = 0 \tag{6-186}$$

它是方程(6-164a)在有限磁场，自旋顺磁性和自旋翻转散射情况下的推广。

在磁场情况下，波函数没有必要是实数，下面采用边界条件方程(6-156)和(6-157)的规范不变形式。尤其，假定各量的连续性(Takahashi 和 Tachiki，1986a 和 1986b)*：

$$\frac{\Delta(\boldsymbol{r})}{N(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})} = \frac{F(\boldsymbol{r})}{N(\boldsymbol{r})} \tag{6-187}$$

和

$$\frac{D(\boldsymbol{r})}{V(\boldsymbol{r})}\left[\nabla - \frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}A(\boldsymbol{r})\right]\Delta(\boldsymbol{r}) = D(\boldsymbol{r})\left\{\nabla - \frac{2\mathrm{i}e}{\hbar}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right\}F(\boldsymbol{r}) \tag{6-188}$$

如果$[N(\boldsymbol{r})]^{1/2}\Psi(\boldsymbol{r})$满足 $F(\boldsymbol{r})$相同的边界条件，这些条件将满足。

求解方程(6-182)的本征函数 $\varphi_n(\boldsymbol{r})$，$\boldsymbol{n}$ 表示 n_x,n_y,n_z。这里仅讨论 $\boldsymbol{H}\parallel\hat{\boldsymbol{z}}$ 和 $\boldsymbol{H}\mid\hat{\boldsymbol{x}}$ 情况，分别使用规范 $\boldsymbol{A}=Hx\hat{\boldsymbol{y}}$ 和 $\boldsymbol{A}=-Hz\hat{\boldsymbol{y}}$，则方程可以分解，本征函数可以写成：

$$\Psi_n(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_y y+\mathrm{i}k_z z}u_{n_x}(x);\boldsymbol{H}\parallel\hat{\boldsymbol{z}} \tag{6-189}$$

$$\Psi_n(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x x+\mathrm{i}k_y y}w_{n_z}(z);\boldsymbol{H}\parallel\hat{\boldsymbol{x}} \tag{6-190}$$

导致微分方程：

$$\frac{\mathrm{d}^2u_{n_x}(x)}{\mathrm{d}x^2} - \left[\frac{4e^2H^2}{\hbar^2}(x-x_0)^2 + k_z^2 - \frac{\Omega_n - \tau_s^{-1}}{D}\right]u_{n_x}(x) = 0;\boldsymbol{H}\parallel\hat{\boldsymbol{z}} \tag{6-191}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}^2w_{n_z}(z)}{\mathrm{d}z^2} - \left[\frac{4e^2H^2}{\hbar^2}(z-z_0)^2 + k_x^2 - \frac{\Omega_n - \tau_s^{-1}}{D}\right]w_{n_z}(z) = 0;\boldsymbol{H}\parallel\hat{\boldsymbol{x}} \tag{6-192}$$

• p. 521 •

其中 $x_0,z_0=(\hbar k_y/2eH)$，对于 $\boldsymbol{H}\parallel\hat{\boldsymbol{z}}$，$x_0=0$(对应于 k_y，或等价 $n_y=0$)。从方程(6-191)的对称性考虑，仅与 x 相关的本征函数是 Gaussian 基态谐振子波函数($n_x=0$)，本征值为

* 类似 8.4.2.5 节的讨论似乎可以严格建立这些边界条件。

$\frac{2DeH}{\hbar}$或 D/ξ^2。其中定义 $\xi^2=\frac{\phi_0}{2\pi H}$。介质 A 和 B 的 k_z 值为 $k_{n_z\mathrm{A}}$和 $k_{n_z\mathrm{B}}$,频率分别为 $D_\mathrm{A}k_{n_z\mathrm{A}}$ 和 $D_\mathrm{B}k_{n_z\mathrm{B}}$,由方程(6-169)确定,因为本征函数仅与 n_z 相关,在下面将省略 z 下标。总的本征频率为

$$\Omega_n = \tau_{s\mathrm{A}}^{-1} + \frac{D_\mathrm{A}}{\xi^2} + D_\mathrm{A}k_{n\mathrm{A}}^2 = \tau_{s\mathrm{B}}^{-1} + \frac{D_\mathrm{B}}{\xi^2} + D_\mathrm{B}k_{n\mathrm{B}}^2 \tag{6-193}$$

对于 $\boldsymbol{H} \parallel \hat{\boldsymbol{x}}$,方程(6-192)在 z 方向平移不变性消失的情况下更加靠不住。对每一界面,必须使用边界条件与本征函数 w_{nz}匹配。不失一般性,假定 $k_x=0$。平移坐标原点到 z_0,定义变量 $x=2z/\xi$ 和定义无维度本征值 $\lambda(n_z)$为 $\lambda+\frac{1}{2}=\frac{\Omega-\tau_s^{-1}}{(2D/\xi^2)}$,重写方程(6-181)成规范形式:

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{4}x^2\right)w_\lambda(x) = \left(\lambda+\frac{1}{2}\right)\omega_\lambda(x) \tag{6-194}$$

虽然这个方程与谐振子(无维度)方程全同,因为边界条件,解将不同(当 $x\to\infty$,谐振子函数消失)。(对给定的边界条件)本征函数 λ 虽然是分立的,(没有必要)不再是整数,进一步(不像谐振子),对于每一个 λ,有两个独立的解 $w_n(+\lambda)$和 $w_n(-\lambda)$。总的本征频率为(这里 n_z 写成 n)

$$\Omega_n = \tau_{s\mathrm{A}}^{-1} + \left(\lambda_\mathrm{A}+\frac{1}{2}\right)\frac{2D_\mathrm{A}}{\xi^2} = \tau_{s\mathrm{B}}^{-1} + \left(\lambda_\mathrm{B}+\frac{1}{2}\right)\frac{2D_\mathrm{B}}{\xi^2} \tag{6-195}$$

从上面的讨论可以看出,Takahashi-Tachiki 公式应用到有限磁场情形是非常复杂的,需要进行大量的数值分析。到现在为止,没有用来拟合现有的实验数据。然而,在仅三个变量 $n(z)$,$D(z)$,或 $V(z)$之一变化情况下,Takahashi 和 Tachiki 进行了数值计算(在一些情况下使用变量近似);他们的分析很全面,足以得出大多数期望的特征。

首先讨论状态密度在界面是不连续情况。图 6-36 表示平行 H_{c2}(实线),和垂直 $H_{c2\perp}$(虚线),上临界磁场[按体超导零温上临界磁场归一化($H_{c2}^\mathrm{S}(0)$)]作为 T/T_0 的函数(其中 T_c 是超晶格的零场相变场);这里有 $N_\mathrm{N}/N_\mathrm{S}=0.15$,$V_\mathrm{S}=V_\mathrm{N}$,$D_\mathrm{S}=D_\mathrm{N}$ 和 $a=b$。曲线边的数代表 $a/\xi_\mathrm{S}(0)$,其中 $\xi_\mathrm{S}(0)\equiv[\phi_0/2\pi H_{c2}^s(0)]^{1/2}$。注意下面特征,对于 T 接近 T_c,垂直临界磁场总是与 T_c-T 呈线性形式。然而,平行临界磁场的行为取决于 $a/\xi_\mathrm{S}(0)$的大小:当这个量小时,得到线性或类 3D 的上临界磁场行为,而对于大值时,有类平方根或 2D 行为(接近 T_c 小区域除外);对于值接近 1 时,有 2D－3D 交叉,类似 LD 模型中超导、绝缘超晶格情况。

• p. 522 •

在后来研究中,Takahashi 和 Tachiki(1986a 和 1986b)重新考察了不同扩散系数的平行上临界磁场行为。他们得出两种解,即形核发生在 N 层和形核发生在 S 层。结果这两个形核温度(即满足 Δ 线性积分方程的温度),对于 $D_\mathrm{N}/D_\mathrm{S}=12.5$,$a=b=\xi_\mathrm{N}(0)$和 $V_\mathrm{N}=V_\mathrm{S}$,有不同的场依赖性,如图 6-37 所示。虚线和虚点线分别是 $\Delta(r)$中心在 N(干净)和 S(脏)的解。对于 T 接近 T_c,形核首先发生在超导层(因为核化总是发生在满足线性能隙方程的高场下)。

然而,通过点 H^*,T^*时,中心在 N(干净)层的解有一低场。在缺乏钉扎情况下,二级相变发生在这一点。图 6-38 表示平行上临界磁场(对于 $a=b=\xi_\mathrm{N}(0)$和 $V_\mathrm{N}=V_\mathrm{S}$)作为 $D_\mathrm{N}/$

D_S 的函数。注意三条曲线在相变发生处斜率有突变。Buzdin 和 Simonov(1990)讨论了超导超晶格一级相变的可能性。

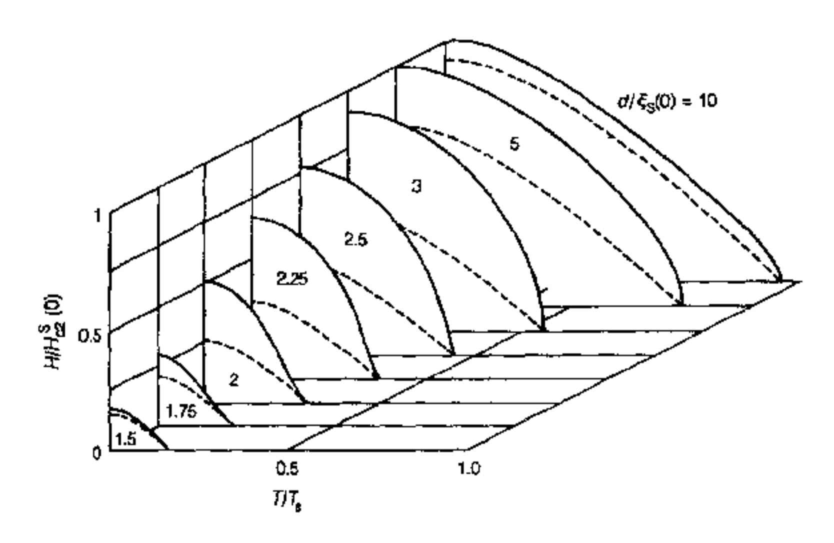


图 6-36 平行上临界磁场 H_{c2}(- -)和垂直上临界磁场(见课文);这里除了状态 $D_N/D_S=0.15$,所有描述下标的量相等(见 Takahashi 和 Tachiki,1986a 和 1986b)

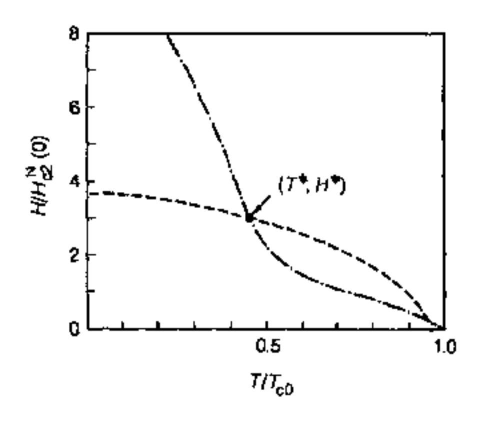


图 6-37 N(- - -)和 S(— · —)层中核化的温度相关性,注意温度-场 T^*,H^*,解是简并的,意指发生相变(Takahashi 和 Tachiki,1986a)

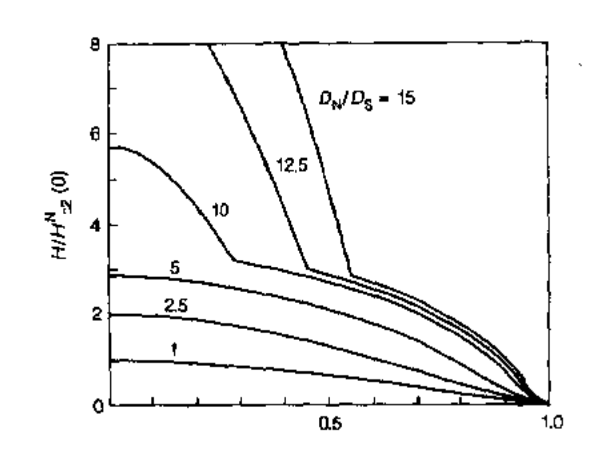


图 6-38 上临界磁场作为 D_N/D_S 函数的温度特性

· p. 523 ·

最后,讨论 BCS 对序势改变的效应。图 6-39 表示 $a=n=d$,$V_SN_S=0.3$ 和 $V_NN_N=0$,$N_N=N_S$ 和 $D_N=D_S$ 情况下平行和垂直上临界磁场。又一次观察平行上临界磁场的交叉行为。Takahashi 和 Tachiki 也给出了显示自旋顺磁性对上临界磁场的影响的图,这里没有重现这种情况。

虽然我们的讨论仅限制在可逆行为。我们也注意到 Takahashi 和 Tachiki(1986a)关于钉扎在超导/铁磁超晶格的涡流。

在结束场作用下人工超晶格行为的理论讨论之前,注意未讨论表面超导的发生。这个有趣而又复杂的问题可以借助前面提到的技术来讨论。

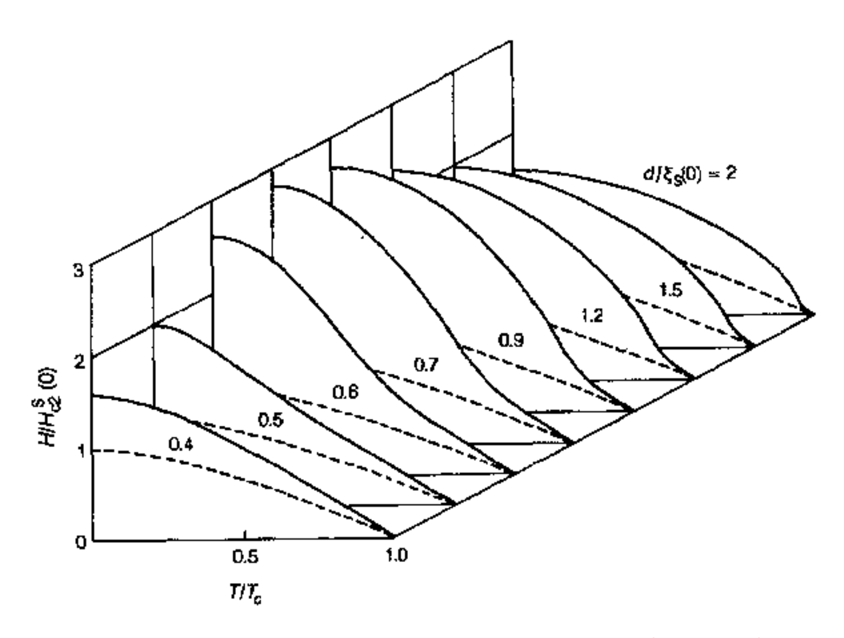


图 6-39　各种不同 $d/\xi_S(0)$值下平行上临界磁场 H_{C2}(实线)和垂直上临界磁场 $H_{C2\perp}$(虚线)的温度依赖性。这里 $V_SN_S=0.3$ 和 $V_NN_N=0$, $N_N=N_S$ 和 $D_N=D_S$(Takahashi, Tachiki, 1986a, 1986b)

6.4.2.8　Werthamer 近似

零场时的无限均匀系统中，$K_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$可以只写成$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$的函数[详见式(6-106)]。它的傅里叶变换 $K_0(q)$由式(6-115)给出。

将傅里叶变换式(6-115)变换回到 $\boldsymbol{r}$ 空间，我们得到：

$$K_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = NV\left[\ln\frac{1.14\hbar\omega_D}{k_BT_c}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - X(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right] \tag{6-196}$$

其中

$$X(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \equiv \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q e^{iq\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\chi(\xi^2q^2) \tag{6-197}$$

· p. 524 ·

Werthamer(1963)假定，在一非均匀系统中(如三明治或人工造超晶格中)$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$采取如下形式：

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = N(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\left[\ln\frac{1.14\hbar\omega_D}{k_BT}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - X(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\right] \tag{6-198}$$

当 $T_c(\boldsymbol{r})$由 $\ln[1.14h\omega_D/K_BT_c(\boldsymbol{r})]=N(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})$确定时，Werthamer 给出：

$$\chi(-\xi^2\nabla^2)\Delta(\boldsymbol{r}) = \ln\left[\frac{T_c(\boldsymbol{r})}{T}\right]\Delta(\boldsymbol{r}) \tag{6-199}$$

因此，我们可以得到一个 $\Delta(r)$的无限阶微分方程，而不是一个积分方程。在介质 A 和 B 中，式(6-199)的两个解为 $\Delta^{(A)}(z)=e^{\pm iq_Az}$和 $\Delta^{(B)}(z)=e^{\pm q_Bz}$，其中 $q_{A,B}$满足：

$$\chi(\xi^2q_A^2) = \ln\left(\frac{T_{cA}}{T}\right)\text{(A 层中的 } z\text{)} \tag{6-200a}$$

和

$$\chi(\xi^2 q_B^2) = \ln\left(\frac{T_{cB}}{T}\right) \text{(B 层中的 } z\text{)} \tag{6-200b}$$

另外,Werthamer 采用了 de Gennes 边界条件:

$$N_A D_A \tan\left(\frac{q_A a}{2}\right) = N_B D_B \tanh\left(\frac{q_B b}{2}\right) \tag{6-201}$$

求解方程(6-200a,b)和(6-201)可以得到三个未知量 q_A,q_B 和 T(三明治或超晶格转变温度)。

在通常情况下,由于作用函数 $K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 不可能写成方程(6-162)的形式,所以以上步骤只是一种近似(详细的讨论见 Deutcher 和 de Gennes(1969))。然而,在不考虑其极限的条件下,它已得到了广泛的应用。

6.4.2.9 Werthamer 方法和数值(近似)解的比较

比较由 Werthamer 方法和 6.4.2.6 节中描述的 Takahashi-Tachiki 体系得到的转变温度具有指导意义。这一工作最先是由 Auvil 和 Ketterson 完成的。由于我们的目的只是为了确定 Werthamer 方法的有效范围,所以我们挑选最简单的可能情况,即一个有相等层厚的超导-金属超晶格,$a=b=\Lambda/2$,扩散常数 D 和态密度 N。在金属层中,我们选取 $V=0$。

表 6-3 列出了计算结果(注意我们用了约化单位 $\Lambda/4\zeta$ 和 T/T_c 其中 $\zeta=(\hbar D/2\pi K_B T_c)^{1/2}$,$K_B T_c = 1.14\hbar\omega_D e^{-1/NV}$,$T_c$ 和 V 分别为体转变温度和超导体的对势)。

表 6-3 转变温度及超晶格波长

$\Lambda/4\xi$	0	0.1	0.5	1	2	5	10
T/T_c (Werthamer)	0.25	0.25	0.26	0.29	0.43	0.83	0.95
T/T_c(exact)	0.03	0.03	0.03	0.11	0.36	0.83	0.95

如果我们用 Λ/ξ 代替 $\Lambda/4\xi$ 的话,以上结果同样适用于具有等层厚的三明治。

注意,对我们的参数而言,由方程(6-170)和(6-171)得到的 de-Gennes-Copper 极值 $\Lambda\to 0$。

给出 $T/T_c=0.03$,这一结果与我们用数值近似计算得到的结果一致。同时应该看到,对 $4\Lambda/\xi>3$,Werthamer 方法的确给出了合理准确的结果。

• p. 525 •

6.4.2.10 Josephson 超晶格的微观原理

在 6.4.1.5 节中,我们采用 Laudau-Ginzburg 模型,讨论了超导-绝缘体超晶格。如果我们将系统约束在扩散控制条件下,那么我们可以将这些讨论应用于微观情况。对于一均匀系统或阶跃式不均匀介质,相关函数 $g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$ 由一个扩散方程决定。作为超导-绝缘体(Josephson)超晶格,而不是 3D 扩散方程的模型。我们可以采用 Lawrence-Doniach 方程的相应形式[式(6-105)]。我们引入本征值方程:

$$-D\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}A_\perp\right)^2 g_m^{(n)}(\boldsymbol{r}) - \frac{J}{2}\left[g_m^{(n+1)}(\boldsymbol{r})e^{-\frac{2ie}{\hbar c}A_z} - 2g_m^{(n)}(\boldsymbol{r}) + g_m^{(n-1)}(\boldsymbol{r})e^{\frac{2ie}{\hbar c}A_z}\right]$$

$$= \Omega_m^{(n)} g_m^{(n)}(\boldsymbol{r}) \tag{6-202}$$

其中本征函数 $g_m^{(n)}(\boldsymbol{r})$满足正交归一条件：

$$\sum_n \int \mathrm{d}^2 r g_{m'}^{(n)}(\boldsymbol{r}) g_{m'}^{(n)}(\boldsymbol{r}) = \delta_{mm'} \tag{6-203}$$

我们引入一个相关函数 $g^{n,n'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$，它表征一个规范不变的几率即初始位于 n'层中 $\boldsymbol{r}'$位置的一个粒子将在 n 层中 $\boldsymbol{r}$ 位置出现的几率。我们将 $g^{n,n'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)$展开为如下形式：

$$g^{n,n'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) = L^{-2} \sum_m g_m^{(n')*}(\boldsymbol{r}') g_m^{(n)}(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\Omega_m |t|} \tag{6-204}$$

代替式(6-98)。在这种模型下，能隙方程采用如下形式：

$$\Delta^{(n)}(\boldsymbol{r}) = \sum_{n'} \int \mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}' K^{n,n'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \Delta^{(n')}(\boldsymbol{r}') \tag{6-205}$$

与方程(6-103)类似：

$$K^{n,n'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{2\pi}{\hbar} L^2 k_{\mathrm{B}} T N(0) V \sum_\omega \mathrm{d}t \mathrm{e}^{-2\omega|t} g^{n,n'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) \tag{6-206}$$

若能隙函数采用 $\Delta^{(n)}(\boldsymbol{r}) = \sum a_m g_m^{(n)}(\boldsymbol{r})$形式展开。在式(6-203)的基础上，我们得到：

$$\frac{2\pi}{\hbar} k_{\mathrm{B}} T N(0) V \sum_\omega \frac{1}{2|\omega| + \Omega_m} = 1 \tag{6-207}$$

因此，将求解超导-绝缘体超晶格的转变温度化简为与单一超导体相同的形式；Ω_n 是方程(6-82)的线性形式的最小本征值。有关各种解的更全面的讨论见 Klemm(1974)和 Klemm 等(1974)。与顺磁杂质相关的对拆散效应以及 Larmor 进动(来自自旋轨道耦合修正)都可以被简单的包括进来。

6.4.3 超导薄膜和超晶格的实验

人工金属超晶格的超导特性的实验，可以被分成三个范畴，并且其中一个组分为超导体，另一组分为

(1) 绝缘体(或半导体)；

(2) 正常金属(或低 T_c 金属)；

(3) 磁性金属(或包含有顺磁杂质的金属)。

• p. 526 •

在金属/半导体超晶格中，人们主要的兴趣集中在借助于激发机制而达到较高转变温度的可能性方面，这首先是由 Little(1964)和 Ginzburg(1970)讨论的。在理论回顾中，我们有意不去讨论这一主题，这是因为就目前而言，还没有任何实验证明了它的存在，尽管这一图像也许随着高温超导体的发现而发生了改变[例如，由 Bednorz 和 Muller 做的 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$(1986)和由 Wu 等做的 $YBa_2Cu_3O_7$(1987)]。我们可以如下粗略地总结一下激发机制。假定我们有一薄金属层，它紧邻一个窄带隙半导体，而且金属的费米水平面位于半导体的能隙内。在金属表面附近的一个电子波函数将穿透入半导体内一小距离，并且它能极化半导体的化学键，这种极化作用可以被认为是电子一空穴对的叠加(因此命名为激子)。其后进入同一区域的另一个电子将受到这种极化的影响，而受到等效的吸引作用。这种效应的模型计算是由 Allender 等完成的(1973)。激发机制也由 Ginzburg 和 Kirzhnits(1982)进行了详细的讨论。验证这些思想的一系列试验由 Muller 等完成(1976)，但他

们未能清楚地建立机制。关于穿过一薄介电边界的声子交换的机制是由 Cohen 和 Douglass 提出的(1967)。

研究超导/绝缘体超晶格的另一原因是为了利用在 6.4.1 章[式(6-76)]讨论的薄膜效应来获得一个增强的平行上临界场,希望绝缘层(或界面)能够通过给涡旋线提供钉扎中心来增大临界电流。

研究金属/金属超导超晶格的目的很明确。对这样超晶格的研究工作是在两层金属膜研究基础上的延伸。研究的主要动机在于利用邻近效应来证实在这种膜结构中存在的超导性,这种超导性目前在块体中还未发现。我们不打算详细回顾这方面的工作(一些工作涉及到了膜,但这些膜或不是用现代高真空技术制备的或有不正确的特性)。然而 Hilsch (1962)的细心工作促进了 de Gennes 和 Guyon(1963)的理论分析。为了估计正常金属中的对势,Hauser 等(1964)在研究超导/正常金属两层膜时,如 Pb/Cu 和 Pb/Pt,采用了 Werthamer 方法(1963)。在 Hauser 等的工作中,磁性杂质的效应在 Werthamer 方法的适用范围内模型化了。

我们实验讨论将集中在零场转变温度对波长和成分的依赖性以及上临界场的温度角度依赖关系。至于其他内容,诸如临界电流和穿透深度的内容,我们将会简单地涉及到。我们将不讨论隧道,这不是因为我们认为它不重要,而是我们感到目前的理论还不能充分解释实验结果。隧道方面实验的主要报道有 Vaglio 等(1987)的 Nb/Cu,Gerk 等(1972)的 Nb/Al,Hertel 等(1982)的 Nb/Ta 和 Jatochowski(1984)的 Pb/Ag。

• p. 527 •

6.4.3.1 超导体/绝缘体超晶格

Haywood 和 Ast(1978)研究了 Al/Ge 系统。他们的工作最出色之处在于他们研究了平行和垂直上临界场和对比温度 $t \equiv T/T_c$ 的依赖关系。由于 Al 具有 10^3nm 量级的相关长度,所以,我们的工作将集中于薄膜范畴。平行临界场表现出了单一超导膜的$(1-t)^{1/2}$特性[式(6-76)],垂直临界场并没有表现出与 t 预期的线性关系。出人意料的上拐的出现与层数有关,正如 Haywood 和 Ast 通过研究一每层 18nm 厚,层数变化为 1—18 的薄膜后所示。

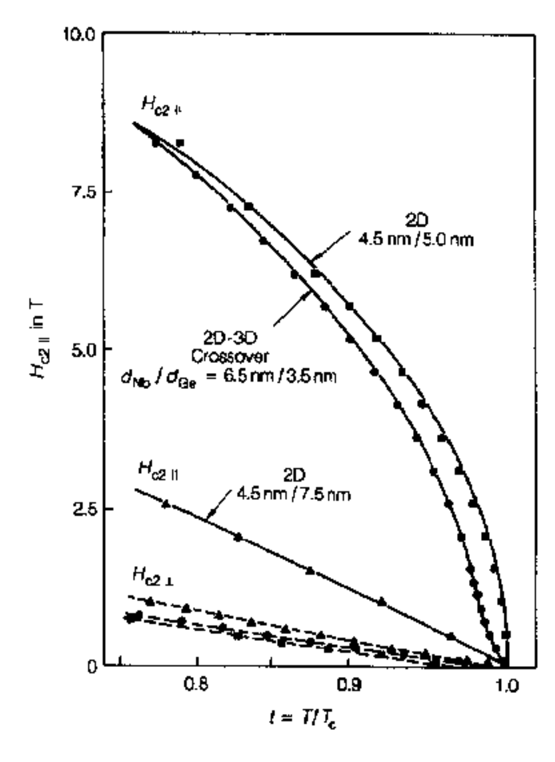


图 6-40 不同 d_{Nb}/d_{Ge}比例的 Nb/Ge 多层膜的平行和垂直上临界磁场

Ruggiero 等研究了 Nb/Ge 系统。图 6-40所式为层厚比为 d_{Nb}/d_{Ge},平行和垂直上临界场和对比温度 $t \equiv T/T_c$ 的关系。

45nm/5nm 的样品表现出了一个 2D 薄膜的类平方根关系,$(1-t)^{1/2}$[式(6-76)];另一方面 4.5nm/0.7nm 的样品,因为有一个 3D 系统的线性特性,$1-t$,所以它具有强烈

的层间耦合。和场的依赖关系表现的最突出的是 65nm/3.5nm 的样品，它有三个区域：(1)$t\ll1$时的平方根特性区；(2)t 趋于 1 时的线性特性区和分隔两个区域的 2D－3D 交叉特性区。注意研究的所有样品在 $1-t$ 处，垂直临界场都表现出了接近线性特性，对于在 6.4.1 节中讨论的 Josephson 耦合，超晶格 Nb/Ge 系统是一个很好的模型。Ruggiero 等还讨论了在超导转变温度附近，温度和零场电阻的依赖关系，并且在考虑了有序参数波动的 Aslamzov-Larkin 原理后(考虑 Marki-Thompson 修正)和利用 Skocpol 和 Tinkham 方法进行的理论计算进行了比较，这方面的工作在此将不做讨论。

Li 等研究了 Nb/Si 超晶格(1986)。Li 等在 Nb/Si 中观测到的转变温度要比 Ruggiero 等在 Nb/Ge 系统观测到的转变温度高 1－2K，Li 等认为这是由于他们利用电子枪沉积样品，从而获得了质量较好的样品的缘故。Song 等(1989)对 Nb/Si 超晶格做了详细的结构特性研究。

· p. 528 ·

Josephson 耦合的 Pb/Ge 系统的超导特性的研究是由 Locquet 等完成的(1987)(和其它系统同时进行的)。作为 Ge 厚度的函数，上临界场的特性类似于 Nb/Ge 系统的特性：当 Ge 厚度大时，表现出 2D 特性；而对较小的 Ge 厚度时，表现为 3D 特性；而在中间厚度时，数据表现出了交叉特性(要比 Nb/Ge 系统清楚)。

Jin 等(1985，1986 和 1987)对 $Nh_{0.53}Ti_{0.47}$/Ge 人工超晶格系统进行了详细的研究。研究这一系统的目的是为了利用薄膜效应制造出高场下应用的高性能材料。尽管平行上临界场没有增大(由于顺磁极限)，但是在研究过程中，系统呈现出作为无序(超导)合金/绝缘体超晶格模型的自身魅力(见 6.4.3 节)。Jin 等研究了上临界场对角度的依赖关系(1987)，尽管人们试图给这一现象建立一模型，但由于有局域化和电子-电子相互作用效应在内的不确定因素的存在，使得表达式中包含有一些特定的假设。因此我们画出了利用简单Tinklam 表达式拟合的数据图 6-41。对于 $d_{Ge}=22.1$nm 数据呈现了各向同性的 3D 特性，随着 Tinkham 表达式的近似程度的变化，其它数据对厚度和温度的依赖关系呈现出类尖端特性。

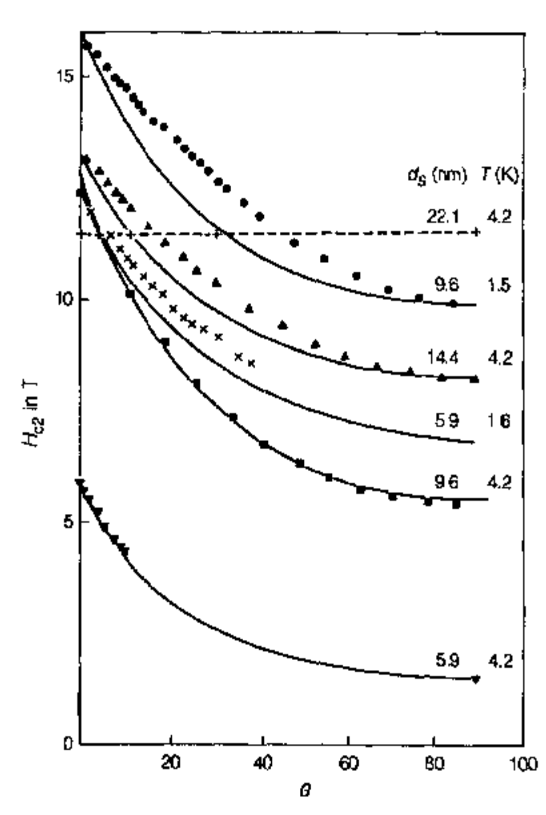


图 6-41 利用 Tinkham 表达式拟合得到的 $Nb_{0.52}Ti_{0.48}$/Ge 的 H_{c2}和角度的依赖关系，▼5.9nm/3.8nm (4.2K)；×，5.9/3.8nm (1.6K)；■，9.6nm/4.5nm (4.5K)；●，9.6nm/4.5nm(1.5K)；▲，14.4nm/3.2nm (4.2K)；＋，22.1nm/4.5nm(4.2K)(Jin 等，1987)

Glazman 利用在线性 GL 等式中变量的绝热隔离法验证了 Josephson 超晶格的 $H_{c2}(\theta)$特性。小角时，$H_{c2}(\theta)$由修正的 Tinkham 公式决定，它描述的随角度下降的临界场的变化要比由式(6-78)所描述的快，这和由 V/Si 超晶格获得的 $H_{c2}(\theta)$数据吻合(To-

vazhanyanskii 等，1987）。

• p.529 •

多层膜的超导特性要受到组分的结晶性，界面相干性，由于内扩散而形成的合金相以及层的周期性的影响。为了区分这些因素的影响，Nakajima 等人测量了 T_c 作为 Mo/Si 多层膜调制波长的函数。由于晶体 Mo 是低 T_c 超导体（T_c 为 0.9K），所以在小 Λ 区观察到的 T_c 的增加是由于界面处 MoSi 非晶相的形成。当 Λ 大于 3.0nm 时，晶体的 Mo 相出现，通过邻近效应导致 T_c 降低。这些作者建立了一个类似于 6.4.2.6 节中讨论的 Cooper 极限的模型来解释在小 Λ 区 T_c 的增加。

对超导体的高场应用而言，高临界电流密度是一个关键量，高 J_c 可以通过引入晶体缺陷或第二相弥散提供磁通的钉扎中心来实现。J_c 也可以利用薄膜技术来提高，NbN 膜直到 10nm 还表现出一个增强的 J_c（Gavaler 等，1971），但总电流容量要受到膜横截面的限制，一个自然的办法是层化，如在 NbN/AlN 多层膜中所示。

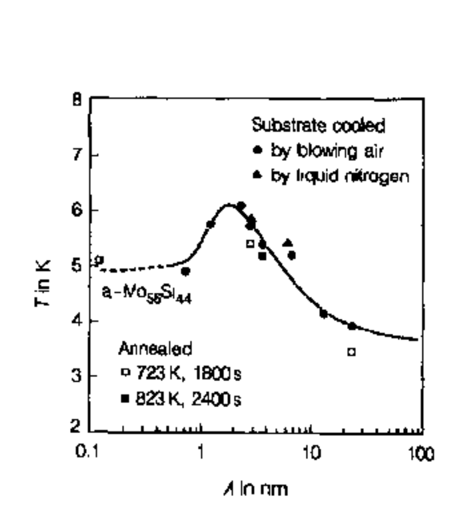


图 6-42 $d_{Mo}=d_{Si}$ 的 Mo/Si 多层膜的转变温度和调制波长的关系（Nakajima 等，1989）

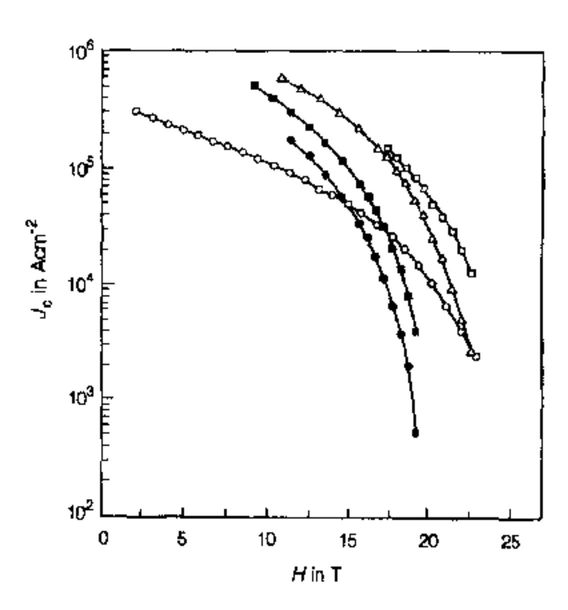


图 6-43 改变 NbN 厚度时 NbN/AlN 的临界电流对磁场的关系。□，6.2nm；Δ，131.0nm；■，26.3nm；●，35nm；○，最佳厚度膜。在所有多层膜中 AlN 的厚度为 2nm（Murduck 等，1988）

Murduck 等最先制得了 NbN/AlN 多层膜（1987）。岩盐结构的 NbN 和纤锌矿结构的 AlN 在[111]—[0001]方向生长时，晶格匹配好。高场临界电流密度的测量（见图 6-43）表明在 NbN/AlN 多层膜中 J_c 和通量-钉扎密度显著增大（Murduck 等，1988）；$d_{NbN}=6.2$nm 的多层膜，在 20T 时的 J_c 要比 Kampwirth 等的最佳厚度膜高 6 倍（1985），Copper 复合多层膜在高场处也表现出更高 J_c。比较平行和垂直场的 J_c 值发现，J_c 增加的主要机制在于绝缘层 AlN 的周期性钉扎的缘故。

在生长外延 NbN/MgO 多层膜方面还有一些工作（Nagaoka 等，1984）；对于完成 6.4.1.6 节中讨论的多层膜结构，该系统是一个有希望的代表。

• p.530 •

6.4.3.2 超导体/正常金属超晶格

第一个金属多层膜系统的研究似乎是由 Strongin 等完成的(1968)。然而,这项工作的目的并不是为了制得规则间隔的超晶格,而是为了研究连续沉积不同厚度覆层对转变温度的影响。自从这一工作开展以来,许多研究工作在许多系统中开展起来。我们不打算详细回顾这项工作,而是要讨论一些模型系统。

Nb/Cu

Nb/Cu 系统的超导特性的研究是由 Schuller 和 Falco(1979),Banerjee 等(1982 和 1983),Chun 等(1984)和 Locquet 等(1987)完成的。结构研究是由 Schuller(1980)和 Lowe 等完成的。

Banerjee 等(1982)研究了对称超晶格($d_{Nb}=d_{Cu}$)的零场转变温度和层厚的依赖关系。样品采用 d.c. 磁控溅射在蓝宝石基片上制得。由于 Nb 和 Cu 是不互混的,所以界面相当清晰。以上引述工作的结构研究表明,各层厚度上相当均匀且有很好的织构(厚度≥1nm)。Banerjee 等(1982)利用 Werthamer 方法解释了他们的数据,讨论见 6.4.2.8 节。

不像 Takahasi 和 Tachiki 理论,这一近似在薄层近似下失效,最终没能接近 de Gennes-Cooper 的限制,Werthamer 转变温度总是比由 Takahasi 和 Tachiki 公式完全数值解得到的较准确的计算结果大。Auvil 和 Ketterson(1988a 和 1988b)按 Takahasi 和 Tachiki 原理拟合了 Banerjee 等人的数据。为了拟合数据,必须假定层变薄时,Nb 层的转变温度变低。当注意到 Nb 费米能级位于 4d 体心立方过渡金属态密度和能量依赖关系图中的尖锐峰附近时,这一特性就很合理了。界面散射能消除这种结构,因此降低了转变温度。图 6-44 表示了 Banerjee 等(1982)的数据和原理的拟合,虚线表示了 T_c 和厚度的依赖关系,T_c 用来完成从独立条件推得的拟合。Banerjee 等也利用了与厚度有关的铌的转变温度,但 Werthamer 方法需要更强的对 Nb 层转变温度的抑制。

Nb/Cu 系统的转变温度和磁场的依赖关系的工作,也由 Argonne 小组进行了研究。对于 $d_{Nb}/d_{Cu}=17.2\text{nm}/33.3\text{nm}$ 的 Nb/Cu 样品,平行和垂直上临界场的温度依赖关系清楚的表明了维度的交叠效应。其他样品根据厚度表现出 2D 和 3D 的行为。通过对上临界场的角度的依赖关系测量,表明在接近平行场方向有单一类尖端或连续特性。·p. 531·

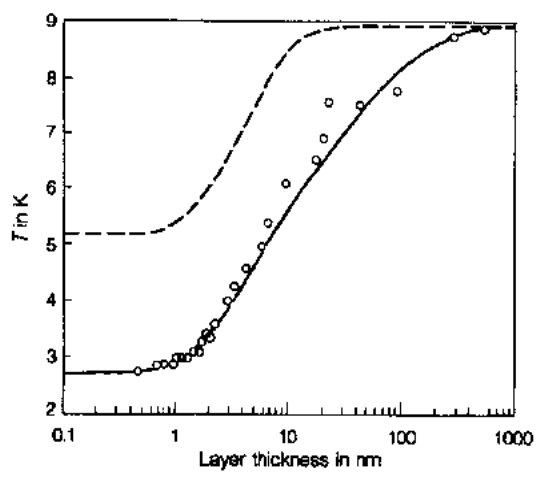


图 6-44 对称 Nb/Cu 超晶格的转变温度对层厚的依赖关系(○)(Bannerjee 等,1982)。利用 Takahashi 和 Tachiki 理论拟合的数据(—)(Auvil 和 Ketterson,1988a)和纯 Nb 的转变温度的降低与厚度的关系(---)

Nb/Ti

Nb/Ti 超晶格系统的工作是由 Qian 等人完成的(1982)。样品采用 d.c. 磁控溅射法,在蓝宝石基片上制得。由于 Nb 和 Ti 是互混的,所以在界面处有形成合金的趋势。这样的混合,如果存在的话,就一定发生在沉积过程中,这是因为随后观察到电阻率不

随时间变化。图 6-45(a)表明零场转变温度和组分波长的关系。可注意到以下特征：在长波长处，转变温度正如所料那样接近纯 Nb；在短波长处，3－20nm，Qian 等得到了 de Gennes-Cooper 极限特性，T_c 独立于厚度。式(6-171)获得的温度(5.9K)要比实验值(3.7K)高。有两方面原因减少了这个值，第一，对于薄的 Nb 层存在前面提到的 T_c 减少；第二，X 射线数据表明了一些六方 Ti 的存在(对于 b.c.c. 和 h.c.p. 相的 Ti 而言，转变温度分别为 4.0K 和 0.39K)。对于非常短的波长，T_c 由于混合而再次升高，即预期的均为 NbTi 合金(它具有比纯 Nb 稍高的 T_c)。

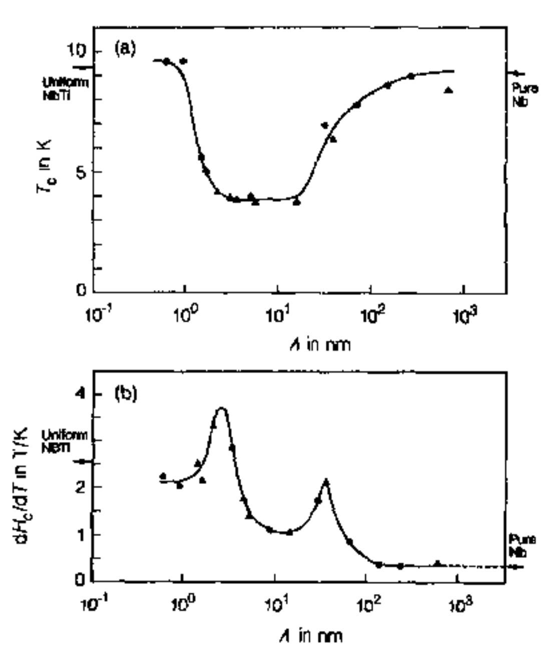


图 6-45 (a)Nb/Ti 超晶格转变温度和波长的关系：▲，A 组；●，B 组(Qian 等，1982)。(b)Nb/Ti 超晶格的上临界场对温度的斜率和波长的关系；▲，A 组；●，B 组(Qian 等，1982)

图 6-45(b)为上临界场的斜率，曲线的峰值在 2nm 和 40nm 处。随着波长的减小，导致峰值出现在 20Å 处是由于平均自由程的减小，如 Zheng 等对样品进行的电阻率的测量所示。接近 40nm 处出现的峰，目前还无法理解，尽管 Qian 等(1982)对其原因进行了推测。

最近 Karkut 等(1988)报道，观察到了 Takahashi 和 Tachiki(1986b)预言的相变，详细讨论见图 6-37 和图 6-38。选择的系统是 $Nb/Nb_{0.5}Ti_{0.4}$，其中当 T_c 受到微小影响时，扩散常数有显著不同，实验结果和理论吻合很好。

• p.532 •

Nb/Ta

以前讨论的金属-金属超晶格包括晶格不匹配的组分。Nb 和 Ta 匹配很好，Durbin 等(1981 和 1982)利用电子束在 UHV 条件下长出了外延 Nb/Ta 超晶格。既然组分是相互可溶的，那么对相互扩散而言就存在着势能。但 X 射线结构研究表明相互扩散区域局限在 0.15－0.3nm。几乎同样完整的多层膜由 Hertel 等(1982)利用溅射技术制得。得到了不同的取向的[100]在[110]的 MgO；[110]在[11$\bar{2}$0]的蓝宝石；[111]在[0001]蓝宝石和[211]在[10$\bar{1}$0]蓝宝石。晶体质量的一个指示就是观察剩余电阻率；对层厚为 2.5nm 的样品为～11；大大超过层厚的平均自由程也有报道。溅射 Nb/Ta 多层膜的临界电流由 Broussard 和 Geballe 测得(1988)。对于平行场，J_c 增大，这是由于存在着类似于 NbN/AlN 系统中观察到的多层膜化的钉扎作用。对于较大的双层周期而言，钉扎力来自于位错；但当双层周期减少时，钉扎力要减小变化。

V/Ag

Kanoda 等(1986)利用双电子枪沉积法，在 UHV 条件下，在树脂基片上制得了V/Ag 多层膜，样品开始和结束时都镀 Ag 层以减小表面超导性。图 6-46 是 $d_v/d_{Ag}=1/2$ 的样品的平行和垂直上临界场与温度的依赖关系。Kanoda 等解释了 A，B 两图源自于与超晶格相当的通量晶格。从垂直临界场的斜率和平行临界场的起始斜率(作为温度的函数)，可以

利用 Lawrence-Doniach 定理推出平行于和垂直于层面的相关长度 $\xi_{\parallel}$ 和 $\xi_{\perp}$。由这些长度，他们计算了依赖温度的（等边）三角形通量晶格的高度（一条长边平行于超晶格平面）。他们注意到，当这个高度与超晶格周期匹配时，出现 A；当高度是超晶格周期的两倍时，较弱的 B 发生；这一特性是否来自于 Takahashi-Tachiki 原理的详细数值解，目前还不可知。

• p. 533 •

在以后的工作中，Kanoda 等测量了 V/Ag 多层膜的 London 穿透深度。穿透深度与温度的关系既不同于在脏超导体限制条件下的 BCS 模型的结果，也不同于二流体模型的结果。一个关于人工超晶格内的穿透深度的完整理论目前还没有，尽管沿着这条线，Ye 等和 Buzdin 等已经做了很多工作。

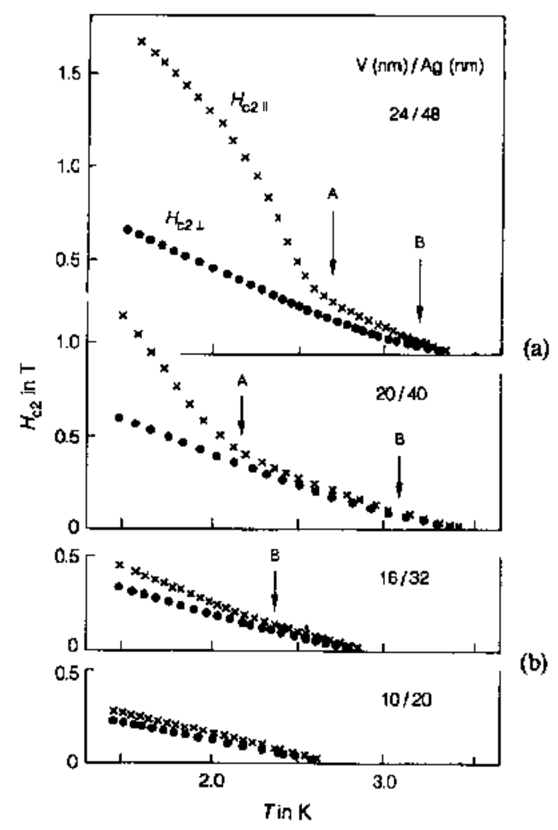


图 6-46 (a)V/Ag 超晶格的平行和垂直上临界场。字母 A 和 B 指示观察到的上拐点。(b)和(a)是相同的，但局域放大，能更好地说明了高温上拐(Kanoda 等，1986)

目前已研究过的其它金属-金属系统有 Nb/Zr（Lowe 和 Geballe，1984；Broussard 等，1984）Nb/Al（Guimpel 等，1986），V/Mo（Karkut 等，1986），Pb/Bi（Raffy 等，1972 和 1974，Raffy 和 Guyon 等，1981），回顾综述见 Jin 和 Ketterson（1986）。

我们注意到，多层膜技术也是稳定亚稳结构的一项重要技术。例如，理论计算（Pickett 等，1981；Papaconstantopoulos 等，1985）预测 B1-MoN 的转变温度大约为 30K，然而，B1-MoN 是一个亚稳相，利用常规方法很难合成。Kawaguchi 和 Shin（1990），以及 Lee 和 Ketterson（1991a）尝试过利用 B1-TiN 多层膜来稳定 B1-MoN. B1-TiN 是稳定相，它的晶格常数接近于预言的 B1-MoN 值（0.425nm）。样品采用选择反应沉积法，外延生长在 MgO 基片上。外延生长通过 X-射线衍射和卫星峰强度分析得到证明，表现出的 B1-MoN 结构膜的转变温度低于 5K，这和结构质量或氮的组分有关。

高 T_c 氧化物发现前，Stanford 大学和 Northwestern 大学，就有人通过夹在另一个 A15 结构（如 Nb_3Ir 或 Ti_3Au）之间的相干应变来稳定亚稳相 A15 结构，如 Nb_3Ge 和 Nb_3Si。

6.4.3.3 超导体/磁性金属超晶格

在铁磁（$ErRh_4B_4$）和各种反铁磁超导体发现的刺激下，超导体/磁性金属超晶格的研究成为了热点。磁性金属可以是 3d 过渡金属或 4f 稀土金属或含有顺磁杂质的普通金属。如果选用磁性金属，那么可以选择铁磁，反铁磁或具有更复杂磁性结构（如螺旋型）的元素

(或化合物)。关于磁性超导体的正确描述方面，还存在着很多争论。因此我们回避超导体/磁性金属超晶格中将遇到的问题。如果采用过于简单的观点认为磁效应可以用式(6-131)中的 Abrikosov-Gorkov 顺磁自旋散射时间来预测的话，那么这一图像非常简单了。我们可以利用 6.4.2.4 节中讨论过的，经过改进的 Takahashi-Tachiki 公式来拟合实验数据[得到的 $\mathscr{K}(t)$的时间依赖性是遍历的]。我们可以选择通过参量 I 引进一个(非各态历经的)自旋极化来模拟特征曲线。这两种方法都能引起磁组分中的对拆散。此外，每个对拆散效应可以通过在双 γ 函数中引入其贡献后，利用 Werthamer 方法进行拟合，如 Hauser 等人做的(1966)。Deutcher 和 de Gennes 认为完整的反铁磁有序对超导性的破坏要比铁磁有序小得多(这和反铁磁超导体要比铁磁超导体多是一致的)。据说，反铁磁结构中的缺陷能引起强烈的对拆散。

• p. 534 •

第一个超导体/磁性系统是由 Wong 等做的 V/Fe(1984，1985a，1985b 和 1986)。在 V_m/Fe_n 超晶格中，存在着两个与铁磁性和超导性之间的竞争有关的有意思的特征。这一问题的理论处理是由 Radovic 等(1988)和 Buzdin 等(1991)完成的。第一个特征是：由于铁磁 Fe 层的存在而出现的反常的超导 T_c 下降，如图 6-47 所示，具有薄 V 层($m=84$)的样品，T_c 迅速下降，即使 Fe 为单层时情况也如此；然而对于 V 层厚度大于相关长度($\xi=44$nm)的样品，下降较小；而且当 Fe 单层膜的数目 n 增加时，出现了反常上拐，这一上拐在不同系列样品中都出现了，这和近邻效应的图像不一致(Granquist 和 Claeson，1978)。但 Buzdin 等(1991)最近预言，T_c 可能存在着振荡行为。另一特征是在 V/Fe 超晶格中铁磁性和超导性共存，图 6-48 表明 $H_{c2\parallel}$和温度的依赖关系，在接近转变温度时，它表现出$(1-T/T_c)$(3D)特性；在低温处，它表现为$(1-T/T_c)^{1/2}$(2D)特性。由于铁层为铁磁性，一个 3D 超导特性暗示着在 Fe 层中有超导性和铁磁性共存，这也许是这两种现象共存的第一个直接证据。

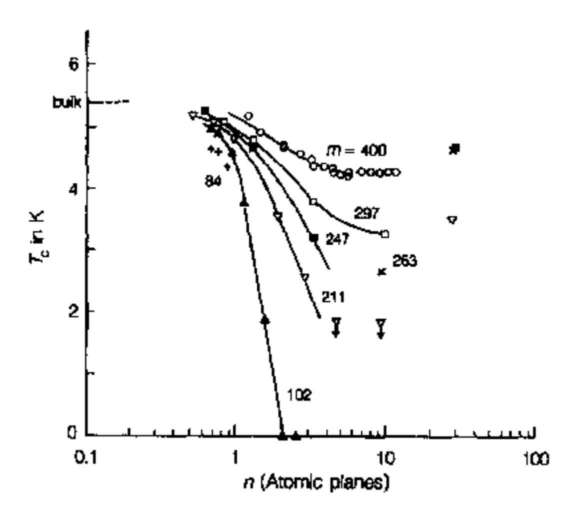


图 6-47　$H=0$ 时的 V_m/Fe_n 超晶格的转变温度。带箭头的数据点代表低于低温恒温器极限的 T_c 值。$T_c\approx0$K 的数据点是利用稀释冷凝低温恒温器得到的。曲线不是理论拟合的(Wong 和 Ketterson，1986)

典型的晶格匹配 b.c.c. 3D 超导体/反铁磁系统是 V/Cr，Davis 等人(1988)对此进行了研究。同 V/Fe 系统相类似，相对厚的 Cr 层，转变温度有所上升，这种效应的原因还不清楚。这可能是因为相关-非相关转变或自旋波动的减弱或随着 Cr 层厚度的增加，自旋无序化的原因；它也可能与 Buzdin 等人发现的现象有关(1991)。

• p. 535 •

V/Ni 超晶格结构与 Nb/Cu 类似。它包含有相互不互溶成分和[110]b.c.c/[111]f.c.c 堆积序列。Homma 等对此进行了详细的研究(1986)。两个波长为 1.66nm 和 1.38nm 对称的 Mo/Ni 超晶格的研究工作是由 Uher 等完成的(1986)。

Greene 等(1985a 和 1985b)制备了 Nb/RE 超晶格，其中稀土(RE)的组分为 Er，Tm

或 Lu 选择 Nb 作为超导体是因为它不与 RE 元素形成化合物，这样将有清晰的界面，Er 和 Tm 的体铁磁有序温度为 18K 和 32K，这些低的 Curie 温度，暗示着超导和磁有序之间的竞争可能性。制备出具有重入特性和其它反常特性的超晶格的可能性，似乎是合理的目标(正如几个小组所认为那样)。在蓝宝石上用磁控溅射制备超晶格样品。表征研究利用 Rutherford 背散射和 X 射线进行。我们建议读者去阅读原始材料。

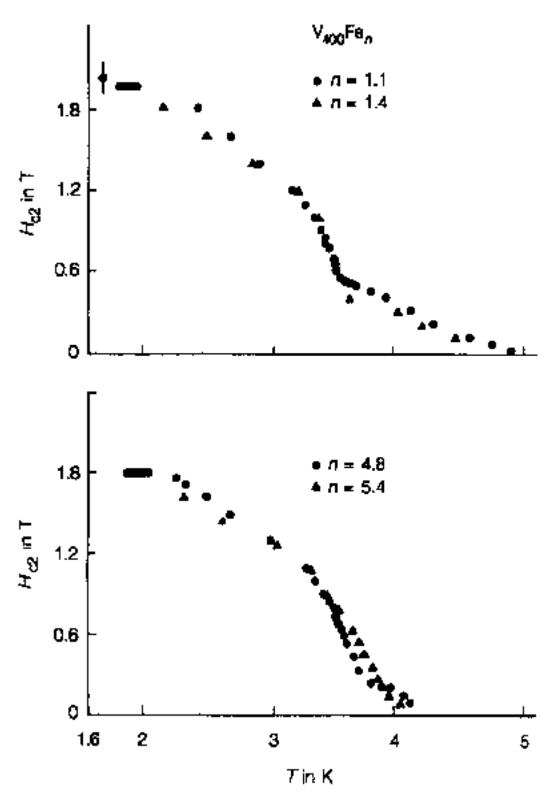


图 6-48　$V_{400}Fe_n$ 超晶格的平行上临界场和温度的依赖关系(Wong 和 Ketterson，1986)

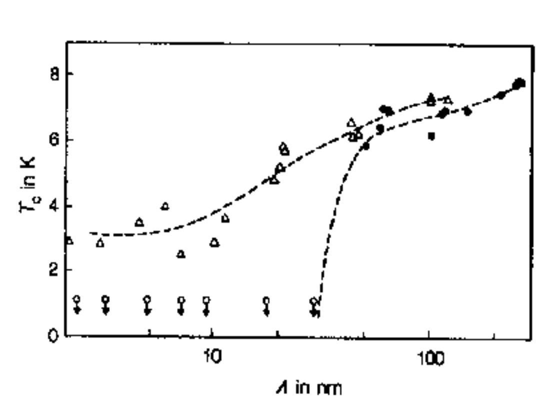


图 6-49　Nb/Er(磁性)(○)和 Nb/Lu(非磁)(△)超晶格的转变温度和室温下生长在蓝宝石上的样品的波长 Λ 的函数关系(注意随着波长的减小磁性系统的 T_c 强烈下降)：↓，研究的最低温度(1.8K)和非转变温度；---，指示线(Greene 等，1985a 和 1985b)

• p. 536 •

图 6-49 表明，Nb/Er(磁性)和 Nb/Lu(非磁)的超导转变温度和波长的关系，正如所料，磁性超晶格的转变温度随波长的减小而迅速减小。作者认为要把 Nb 层 T_c 的减小考虑在内，才能解释数据。

6.4.3.4　超薄膜中的超导转变

在二维超导膜中存在着一些新的和基本物理现象的显著变化。在通常的 BCS 转变之下，存在着拆散涡旋-反涡旋对的转变(Beasley 等，1979)。在垂直外场下，涡旋熔化转变发生在比 T_c 低很多时(Huberman 和 Doniach，1979)。其中，局域化/相互作用效应和超导性之间的相互关系引起人们的注意。当膜厚减小时，无序薄膜的转变温度有规律的下降。特别指出，Meakawa 和 Fukuyama(1981)研究了二维弱局域情况下，局域化/相互作用对超导性的影响，他们的微扰理论的结果为

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right)=-\frac{1}{2}\beta\left[\ln\left(5.5\frac{\xi_0}{l}\frac{T_{c0}}{T_c}\right)\right]^2-\frac{1}{3}\beta\left[\ln\left(5.5\frac{\xi_0}{l}\frac{T_{c0}}{T_c}\right)\right]^3 \tag{6-208}$$

其中

$$\beta=\frac{g_1N(0)e^2R_\square}{2\pi^2\hbar} \tag{2-209}$$

这里，T_c 和 T_{c0} 是有和没有杂质散射时，膜的转变温度；ξ_0 是和 T_{c0} 对应的零温相关长度，l 是平均自由程，g_1（正的）是和库仑相互作用有关的耦合常数。式(6-208)右边第一项来自对态密度的修正；第二项是由于杂质的存在，而使得电子间库仑排斥增强的缘故。

在 W-Re 膜(Raffy 等，1983)和非晶 Mo-Ge 膜(Graybeal 和 Beasley，1984)中，随着方块电阻 $R_\square$ 的增加 T_c 减小，这和 $R_\square\leqslant 600\Omega/\square$ 时是一致的[式(6-208)]。超过这个 $R_\square$ 值，式(6-208)总是过小估算转变温度，因此它失去作用。

超导体/半导体多层膜是确定超薄膜中 T_c 减小机制的理想模型，层间耦合可以通过变化半导体层的厚度而达到有系统的调制，得到最广泛研究的系统是 NbTi/Ge(Jin 和 Ketterson，1986)和 V/Si(Kanida 等，1989)多层膜。在 $Mo_{79}Ge_{21}$/a-$Mo_{1-x}Ge_x$ 多层膜中(Missert 和 Beasley，1989)观察到了多于单层膜 T_c 的有规律的增加。通过改变组分 x 和正常金属层厚度，这一效应是由于两超导层之间扩散的增加，它减弱了经由 2D-3D 交叉处的库仑相互作用。

在 $T=0$ 极限内，超薄膜中的超导体-绝缘体(S-I)转变形成了最近研究的另一热点。通过非晶 Bi 膜(Howiland 等，1989)的研究，发现存在着一个普适的临界方块电阻，$R_c=h/4e=6.45\mathrm{k}\Omega/\square$，它控制超薄膜中超导性的开始。一般认为，$T=0$ 时金属超薄膜中，只有两个稳定点，$R(T=0)=0$ 和 $R(T=0)\to\infty$，R_c 分隔开超导态和绝缘态(Pang，1989)。然而，普适方块电阻的存在，受到了其他系统实验的质疑，如 MoC(Lee 和 Ketterson，1990)。对于这种无序调和的超导体-绝缘体转变而言，实验特性和理论计算的现实的比较特别依赖于膜的均匀性。标定无序均匀性的长度必须比标定超导性的长。

· p. 537 ·

另外，对无序调和 S-I 转变温度而言，Fisher(1990)预言，调制磁场将诱发基本不同性质的 S-I 转变，这由 α-InO_x 膜的实验证实(Hebard 和 Paalanem，1990)。如图 6-50，随着磁场的增加，等磁曲线的斜率在低温下迅速变化，这和磁场调制 S-I 转变图是一致的。然而，最近 Lee 和 Ketterson(1991b)做的 MoC 薄膜实验表现出了常规特性。

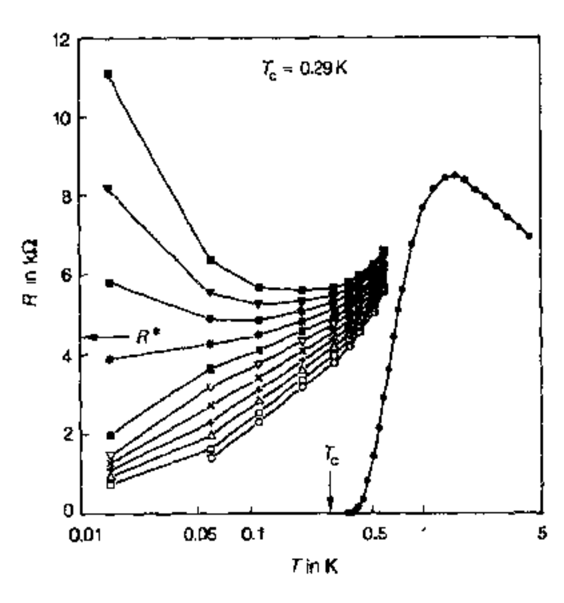


图 6-50　零场下(●)和非零场下 α-InO_x 膜的电阻变化。等磁线的范围为 $B=0.4\mathrm{T}$(○)到 $B=0.6\mathrm{T}$(□)，步长为 0.02T。箭头分别指示临界电阻 R^* 和 T_c(Hebard 和 Paalanen，1990)

6.5 展　望

本章我们试着对薄膜和多层膜发展前景作一展望。但是，如果我们对各种物理特性做了相对严谨的科学概括的话，那么在展望中我们就可以做一些大胆的预测。

金属薄膜的研究将继续称为科学热点，这主要是因为对二维系的物理性质的好奇以及从中获得的经验。当然，利用高分辨光刻技术可以达到的一维极限同样也是热点，但这已经超出了本文的论述范围。我们着重论述二维特征的薄膜的输运性质，磁性及其超导性质。但仍然存在很多未解决的问题。作为例子，我们注意到，体材料的最终转变态是超导态，而对于薄膜材料，当厚度减小时，其在最终的转变态附近会出现不确定性。涉及到强的和弱的局域化区域的电子输运工作，更多的将集中在这些极限情况下的转变。

和工艺关系最大的电子特性将继续集中在磁特性(但我们不一定忽略薄膜热敏传感器的应用)。其中利用磁电阻(或霍尔效应特性)的场传感器特别重要。例如，在磁记录应用方面的磁阻读出头；可以肯定存在着更大磁阻的材料。利用磁各向异性沿磁畴垂直取向已成为现实，在这种结构下可得到的较大信息存储密度将刺激进一步的研究工作。在局部的外加场下，通过局部加热(激光)至 Curie 温度以上(一般用稀土材料)来实现磁畴翻转的光记录材料，必将得到进一步的发展。利用 Kerr(或 Faraday)效应的光读出头，也将在大磁光材料中获益(可能涉及到强自旋-轨道耦合)。

• p. 538 •

超导膜的目前应用有SQUID 和其它 Josepheson 电子学和电子的互联。对于高 T_c 超导体而言，这是应用的主要区域。常规或高 T_c 材料的厚膜超导带与磁体应用有关(常规材料也表现出很好的高场性能)。超导膜内存的研究处于被忽略区域。当交换场和各向异性能间竞争控制磁畴尺寸，即 1 比特时，Abrikosov 涡旋是超导内存的极限比特。我们可以设计有或没有涡旋线或相反对涡旋线(上，下)的内存。如果磁场中变化被探测，那么比特密度接近 $1/\lambda_L^2$，其中 London 深度 λ_L 的范围为～50nm 到 1μm，最低极限为 4×10^{14} bits/m^2。如果正常核直径被探测(利用扫描遂道显微镜)比特密度接近 $1/\xi_2$，相关长度范围为～1－1000nm，较低极限相应于密度 10^{18}bits/m^2(一个相当令人难忘的数字)。磁和超导薄膜的可能耦合的优点应该得到重视。

金属膜(或多层膜)应用于覆盖层，能增加化学抵抗性，硬度(如过渡金属碳化物和氮化物)，摩擦应力性质等，尽管这不是本文综述的主题，但是他们非常重要。

人工金属超晶格或多层膜的电子特性研究的重要方面将继续集中于 2D-3D 维度交叉现象(输运，磁性及超导)，亚稳化合物的稳定(利用异质外延法)，层间耦合效应(交换或偶极子磁耦合，Josephson 超导隧道，经典激发或量子机制的正常电子隧道等)。通过改变绝缘体/金属超晶格的层间耦合来实现第三维的工作刚刚开始。

多层膜的应用继续集中在 X-射线光学系统中(如镜，平的或凹的)。在保持能产生所需信号的膜厚条件下，改变多层膜的磁各向异性，相对于薄膜磁记录头是一个很大优点。在超导超晶格中，起通量钉扎中心作用的插入绝缘层的研究工作已完成；未解决的是制作宏观尺度的导体和高场磁体(～25T)，三或四种组分层(如包括超导体/绝缘体/Cu 稳定相/高强度合金)能产生理想导体。若将绝缘，磁和超导作为三种组分，那么四层超晶格将

集中全部三层的最好特性而没有有害的相互作用(如 Nb/Ge/Fe/Ge)。

· p. 539 ·

单层磁性变化的磁性多层膜能得到特定位置的多比特存储:翻转层的数目可以通过外场的强度来调整。

在本文写作期间,多层膜材料体系的研究动态似乎有暂时的平静,理由是明显的,研究薄膜的群体中的很大一部分力量已经转向了高 T_c 薄膜的研究。这种情况是需要平衡的。

6.6 致　谢

本工作得到了 NSF 材料研究中心(DMR-85-20280)和 NSF 超导科技中心(DMR-88-09854)的资助。感射 Mrs. A. Jackson 打印手稿以及 F. L. Du 的帮助。

6.7 参 考 文 献

Abrahams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C., Ramakrishnan, T. V. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 673.

Abramowitz, M., Stegun, I. A. (1970), *Handbook of Mathematical Functions*, New York: Dover Publications.

Abrikosov, A. A., Gorkov, L. P., Dzyakoshinski, I. E. (1963), in: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Chap. 7.

Alexander, J. A. X., Orlando, T. P., Rainer, D., Tedrow, P. M. (1985), *Phys. Rev. B31*, 5811.

Allan, G. A. (1970), *Phys. Rev. B1*, 352.

Allender, D., Bray, J., Bardeen, J. (1973), *Phys. Rev. 137*, 1020.

Altshuler, B. L., Aronov, A. G. (1979), *JETP Lett. 30*, 514.

Altshuler, B. L., Khmelnitskii, D., Larkin, A. I., Lee, P. A. (1980), *Phys. Rev. B22*, 5142.

Ami, S., Maki, K. (1975), *Prog. Theor. Phys., Osaka: 53*, 1.

Anderson, P. W. (1958), *Phys. Rev. 109*, 1492.

Ando, T., Fowler, A. B., Stern, F. (1982), *Rev. Mod. Phys. 54*, 437.

Auvil, P. R., Ketterson, J. B. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 1957.

Auvil, P. R., Ketterson, J. B. (1988a), *Solid St. Commun. 67*, 1003.

Auvil, P. R., Ketterson, J. B. (1988b), *Superlattices and Microstructures 4*, 431.

Auvil, P. R., Ketterson, J. B., Song, S. N. (1989), *J. Low Temp. Phys. 74*, 103.

Bacon, G. E. (1975), *Neutron Diffraction, 3rd ed.*, Oxford: Clarendon Press.

Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Nguyen van Dau, F., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2472.

Ballentine, C. A., Fink, R. L., Araya-Pochet, J., Erskine, J. L. (1990), *Phys. Rev. B41*, 2631.

Baltram, F., Capasso, F., Sivco, D. L., Hutchinson, A. L., Chu, S. G., Cho, A. Y. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 3167.

Banerjee, I., Yang, Q. S., Falco, C. M., Schuller, I. K. (1982), *Solid St. Commun. 41*, 805.

Banerjee, I., Yang, Q. S., Falco, C. M., Schuller, I. K. (1983), *Phys. Rev. B28*, 5037.

Bayreuther, G., Lugert, G. (1983), *J. Mag. Mag. Mater. 35*, 50.

Beasley, M. R., Mooij, J. E., Orlando, T. P. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 1165.

Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986), *Z. Phys. B64*, 189.

Bergmann, G. (1984), *Phys. Reports 107*, 1.

Beuer, E., van der Merwe, J. H. (1986), *Phys. Rev. B33*, 3657.

Bhatt, R. N., Wölfle, P., Ramakrishnan, T. V. (1985), *Phys. Rev. B32*, 569.

Biagi, K. R., Kogan, V. G., Clem, J. R. (1985), *Phys. Rev. B32*, 7165.

Biagi, K. R., Clem, J. R., Kogan, V. G. (1986), *Phys. Rev. B33*, 3100.

Bishop, D. J., Dynes, R. C., Lin, B. S. J., Tsui, D. C. (1984), *Phys. Rev. B30*, 3539.

Blumenröder, S., Zirngiebl, E., Grünberg, P., Güntherodt, G. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3684.

Boettger, H., Brykskin, V. V. (1985), *Hopping Conduction in Solids*. Florida: VCH, Deerfield Beach.

Bogacz, S. A., Ketterson, J. B. (1985), *J. Appl. Phys. 58*, 1935.

Bogoliubov, N. N., Tolmacher, V. V., Shirkov, D. V. (1959), *A New Method in the Theory of Superconductivity*. New York: Consultants Bureau.

den Broeder, F. J. A., Kuiper, D., van de Mosselaer, A. P., Hoving, W. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2769.

Broussard, P. R., Geballe, T. H. (1988), *Phys. Rev. B37*, 68.

Broussard, P. R., Mael, D., Geballe, T. H. (1984), *Phys. Rev. B30*, 4055.

Buzdin, A. I., Simonov, A. J. (1990), *Physica C167*, 388.

Buzdin, A. I., Bujicic, B. U., Kuptsov, D. A. (1989), *Sov. Phys. JETP 69*, 621.

Buzdin, A. I., Kupriyanov, M. Y., Vujicic, B. (1991), *Physica C*, to be published.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1985), *J. Chem. Phys. 28*, 258.

Camley, R. E., Grimsditch, M. (1980), *Phys. Rev. B22*, 5420.

Camley, R. E., Tilley, D. R. (1988), *Phys. Rev. B37*, 3413.

Camley, R. E., Rahman, T. S., Mills, D. L. (1981), *Phys. Rev. B23*, 1226.

Camley, R. E., Rahman, T. S., Mills, D. L. (1983), *Phys. Rev. B27*, 261.

Carcia, P. F., Suna, A. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 2000.

Carcia, P. F., Meinhaldt, A. D., Suna, A. (1985), *Appl. Phys. Lett. 47*, 178.

Cardona, M., Güntherodt, G. (Eds.) (1982), *Light Scattering in Solids III*; (1989), *Light Scattering in Solids V*. New York: Springer-Verlag.

Cebollada, A., Martinez, J. L., Gallego, J. M., de Miguel, J. J., Mirando, R., Ferrer, S., Batallan, F., Fillion, G., Rebouillat, J. P. (1989), *Phys. Rev. B39*, 9726.

Chandrasekav, B. S. (1962), *Appl. Phys. Lett. 1*, 7.

Chang, L. L., Giessen, B. C. (1985), *Synthetic Modulated Structures*. New York: Academic Press.

Chappert, C., Bruno, V. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 5736.

Chappert, C., Le Dang, K., Beauvilain, P., Hurdeguint, H., Renard, D. (1986), *Phys. Rev. B31*, 92.

Chun, C. S. L., Zheng, G., Vincent, J. L., Schuller, I. K. (1984), *Phys. Rev. B29*, 4915.

Ciraci, S., Batra, P. (1986), *Phys. Rev. B33*, 4294.

Clogston, A. M. (1962), *Phys. Rev. Lett. 9*, 266.

Cohen, M. H., Douglass, D. H. Jr. (1967), *Phys. Rev. Lett. 19,* 118.

Cullity, B. D. (1972), *Introduction to Magnetic Materials.* London: Addison-Wesley.

Dabrosavljevic, L. (1973), *Phys. Stat. Sol. (b) 55,* 773.

Dabrosavljevic, L., Kulick, M. (1978), *J. Low Temp. Phys. 32,* 505.

Damon, R., Eshback, J. (1961), *J. Phys. Chem. Solids 19,* 308.

van Dau, F. N., Fert, A., Etienne, P., Baibich, M. N., Broto, J. M., Chazelaz, J., Friederich, A., Hadjoud, S., Hurdeguint, H., Radoules, J. P., Massies, J. (1988), *J. Phys. (Paris), Collog. 49,* C8-1633.

Davis, B., Zheng, J. Q., Auvil, P. R., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1988), *Superlattices and Microstructures 4,* 465.

Deutcher, G., Entrin-Wohlman, O. (1978), *Phys. Rev. B17,* 1249.

Deutcher, G., de Gennes, P. G. (1969), in: *Superconductivity:* Parks, R. D. (Ed.). New York: Marcel Dekker, p. 1005.

Diep, H. T. (1989), *Phys. Rev. B40,* 4818.

Divenere, A., Wong, H. K., Wong, G. K., Ketterson, J. B. (1985), *Superlattices and Microstructures 1,* 21.

Draaisma, H. J. G., de Jonge, W. J. M. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 66,* 351.

Durbin, S. M., Cunningham, J. E., Mochel, M. E., Flynn, C. P. (1981), *J. Phys. F11,* L223.

Durbin, S. M., Cunningham, J. E., Flynn, C. P. (1982), *J. Phys. F12,* L75.

Durbin, S. M., Cunningham, J. E., Flynn, C. P. (1987), *J. Phys. F17,* L59.

Dürr, W., Taborelli, M., Paul, O., Germar, R., Gudat, W., Pescia, D., Landolt, M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62,* 206.

Eilenberger, G. (1968), *Z. Phys. 214,* 195.

Elzain, M. E., Ellis, D. E. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 65,* 128.

Endoh, Y., Hosoito, N., Shinjo, T. (1983), *J. Mag. Mag. Mat. 35,* 93.

Endoh, Y. (1982), *J. de Phys. C17,* 159.

Erwin, R. W., Rhyne, J. J., Salamon, M. B., Borchers, J., Sinha, S., Du, R., Cunningham, J. E., Flynn, C. P. (1987), *Phys. Rev. B25,* 6808.

Esaki, L., Tsu, R. (1970), *IBM, J. Res. Dev. 4,* 61.

Fang, F. F., Stiles, P. J. (1968), *Phys. Rev. 174,* 823.

Feibelman, P. J., Hamann, D. R. (1984), *Phys. Rev. B29,* 6463.

Felcher, G. P., Cable, J. W., Zheng, J. Q., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1980), *J. Mag. Mag. Mat. 21,* L198.

Ferrell, R. A. (1959), *Phys. Rev. Lett. 3,* 262.

Ferrell, R. A., Prange, R. (1963), *Phys. Rev. Lett. 10,* 479.

Fisher, M. P. A. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65,* 923.

Fleury, P. A., Loudon, R. (1968), *Phys. Rev. 166,* 514.

Fleveris, N. K., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1982), *J. Appl. Phys. 53,* 2439.

de Fontaine, D. (1966), in: *Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction:* Cohen, J. B., Hilliard, J. E. (Eds.). New York: Gordon and Breach, p. 51.

Freeman, A. J., Fu, C. L. (1986), in: *Magnetism at Surfaces and Interfaces:* Falicov, L. M., Moran-Loper, J. L. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 16–23.

Freeman, A. J., Fu, C. L. (1987), *J. Appl. Phys. 61,* 3356.

Freeman, A. J., Watson, R. E. (1965), in: *Magnetism Vol. IIA:* Rado, C. T., Suhl, H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 167.

Fuchs, K. (1938), *Proc. Cambridge Philos, Soc. 34,* 100.

Fukuyama, H. (1981), *J. Phys. Soc. Jpn. 50,* 3407.

Fulde, P., Maki, K. (1966), *Phys. Rev. 141,* 275.

Galaiko, V. P., Bezuglyi, E. V. (1973), *Sov. Phys. JETP 36,* 377.

Gay, J. G., Richter, R. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56,* 2728.

Gavaler, J. R., Janocko, M. A., Patterson, A., Jones, C. K. (1971), *J. Appl. Phys. 42,* 54.

Geerk, J., Gurvitch, M., McWhan, D. B., Rowell, J. M. (1972), *Physica, B109–110,* 1775.

de Gennes, P. G. (1964a), *Rev. Mod. Phys. 36,* 226.

de Gennes, P. G. (1964b), *Phys. Kondens. Mat. 3,* 79.

de Gennes, P. G. (1966), *Superconductivity in Metals and Alloys.* New York: Benjamin.

de Gennes, P. G., Guyon, E. (1963), *Phys. Lett. 3,* 168.

Ginzburg, V. L. (1970), *Sov. Phys. Usp. 13,* 335.

Ginzburg, V. L., Kirzhnits, D. A. (1982), *High Temperature Superconductivity.* New York: Consultants Bureau.

Glazmana, L. I. (1989), *Sov. Phys. JETP 66,* 780.

Gradmann, U., Waller, G., Fedder, R., Tamura, E. (1983), *J. Mag. Mat. 31–34,* 883.

Granquist, C. G., Claeson, T. (1979), *Solid St. Commun. 32,* 531.

Graybeal, J. M., Beasley, M. R. (1984), *Phys. Rev. B29.* 4167.

Greene, L. H., Feldman, W. L., Rowell, J. M., Battlogg, B., Byorgy, E. M., Lowe, W. P., McWhan, D. B. (1985a), *Superlattices Microstructures 1,* 407.

Greene, L. H., Feldman, W. L., Rowell, J. M., Battlogg, B., Hull, R., McWhan, D. B. (1985b), in: *Layered Structures Epitaxy and Interfaces. Mat. Res. Soc. Symp. 37, Pittsburgh,* p. 523.

Grimsditch, M., Khan, M. R., Kueny, A., Schuller, I. K. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51,* 498.

Grünberg, P., Mika, K. (1983), *Phys. Rev. B27,* 2955.

Grünberg, P. (1985), *J. Appl. Phys. 57,* 3673.

Grünberg, P. (1989), in: *Light Scattering in Solids V:* Cardona, M., Grüntherodt, G. (Eds.). New York: Springer Verlag, p. 303.

Guimpel, J., de la Cruz, M. E., de la Cruz, F., Fink, H. J., Laborde, G., Villegier, J. C. (1986), *J. Low Temp. Phys. 63,* 151.

Hamada, N., Terakura, K., Yanase, A. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 35,* 7.

Haseguwa, H. (1986), *J. Phys. F-16,* 1555.

Hauser, J. J., Theuerer, H. C., Werthamer, N. (1964), *Phys. Rev. 136,* 637.

Hauser, J. J., Theuerer, H. C., Werthamer, N. (1966), *Phys. Rev. 141,* 118.
Haviland, D. B., Liu, Y., Goldman, A. M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62,* 2180.
Haywood, T. W., Ast, D. G. (1978), *Phys. Rev. B18,* 225.
Hebard, A. F., Paalanen, M. A. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65,* 927.
Hensel, J. C., Tung, R. T., Poste, J. M., Unterwald, F. C. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54,* 1840.
Herd, S. R., Ahn, K. Y. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 2384.
Herman, D. A. Jr., Argyle, B. E., Petek, B. (1987), *J. Appl. Phys. 61,* 4200.
Hertel, G., McWhan, D. B., Rowell, J. M. (1982), in: *Superconductivity in d and f Band Metals.* Karlsruhe: Kernforschungszentrum, p. 497.
Hikami, S., Lakin, A. I., Nagaoka, Y. (1980), *Prog. Theor. Phys. 63,* 707.
Hillebrands, B. (1988), *Phys. Rev. B37,* 9885.
Hillebrands, B., Baumgart, P., Grüntherodt, G. (1987), *Phys. Rev. B36,* 2450.
Hilsch, P (1962), *Phys. 167,* 511.
Hinchey, L. L., Mills, D. L. (1986), *Phys. Rev. B34,* 1689.
Hirsch, A. A., Friedman, N., Eliezer, Z. (1964), *Physica 30,* 2314.
Holstein, T., Primakoff, H. (1990), *Phys. Rev. 58,* 1098.
Homma, H., Chun, C. S. L., Zheng, G. G., Schuller, I. K. (1986), *Phys. Rev. B33,* 3562.
Hosoito, N., Kawaguchi, K., Shinjo, T., Takada, T., Endoh, Y. (1984), *J. Phys. Soc. Jpn. 53,* 2659.
Huberman, B. A., Doniach, S. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43,* 950.
Imry, Y. (1984), in: *Percolation, Localization, and Superconductivity:* Goldman, A. M., Wolf, S. A. (Eds.). New York: Plenum, p. 189.
Ioffe, A. F., Regel, A. R. (1960), *Prog. Semicond. 4,* 237.
Ivanov, I., Pollmann, J. (1979), *Solid State Commun. 32,* 869.
Jaggi, N. K., Schwartz, L. H., Wong, H. K., Ketterson, J. B. (1985), *J. Magn. Mater 49,* 1.
Jahlborg, T., Freeman, A. J. (1980), *Phys. Rev. Lett. 45,* 653.
Jatochowski, M. (1984), *Z. Phys. B56,* 21.
Jatochowski, M., Bauer, E. (1988), *Phys. Rev. B38,* 5272.
Jin, B. Y., Ketterson, J. B. (1986), *Phys. Bev. B33,* 8797.
Jin, B. Y., Ketterson, J. B. (1989), *Adv. Phys. 38,* 189.
Jin, B. Y., Shen, Y. H., Yang, H. Q., Wong, H. K., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B., Schuller, I. K. (1985), *J. Appl. Phys. 57,* 2543.
Jin, B. Y., Shen, Y. H., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B. (1986), *Solid St. Commun. 58,* 189.
Jin, B. Y., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E., McNiff, E. J. Jr., Foner, S. (1987), in: *Interfaces, Superlattices, and Thin Films. Mat. Res. Soc. Symp. 77, Pittsburg,* p. 145.
Kampwirth, R. T., Coponell, D. W., Gray, K. E., Vicens, A. (1985), *IEEE Trans. MAG-21,* 459.
Kanoda, K., Mazaki, H., Yamada, T., Hosoito, N., Shinjo, T. (1986), *Phys. Rev. B33,* 2052.
Kanoda, K., Mazaki, H., Hosoito, N., Shinjo, T. (1987), *Phys. Rev. B35,* 8413.
Kanoda, K., Mazaki, H., Mizutani, T., Hosoito, N., Shinjo, T. (1989), *Phys. Rev. B40,* 4321.
Karkut, M. G., Triscone, J. M., Ariosa, D., Fischer, O. (1986), *Phys. Rev. B34,* 4390.
Karkut, M. G., Matijasevic, V., Antognazza, L., Tirscone, J. M., Missert, N., Beasley, M. R., Fischer, O. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60,* 1751.
Kawaguchi, K., Shin, S. (1990), *J. Appl. Phys. 67,* 921.
Kazarinov, R. F., Suris, R. A. (1972), *Sov. Phys. Semicond. 6,* 120.
Kittel, C. (1948), *Phys. Rev. 73,* 155.
Klein, M. J., Smith, R. S. (1951), *Phys. Rev. 81,* 378.
Klemm, R. A., Luther, A., Beasley, M. R. (1974), *J. Low Temp. Phys. 16,* 607.
Klemm, R. A., Luther, A., Beasley, M. R. (1975), *Phys. Rev. B12,* 877.
Knotek, M. L. (1975), *Solid State Commun. 17,* 1437.
Komori, F., Kobayashi, S., Sasaki, W. (1983), *J. Phys. Soc. Jpn. 52,* 4306.
Krishnan, R. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 50,* 189.
Krishnan, R., Youn, K. B., Sella, C. (1981), *J. Appl. Phys. 61,* 4073.
Krebs, J. J., Lubitz, P., Chaiken, A., Prinz, G. A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63,* 1645.
Krebs, J. J., Lubitz, P., Chaiken, A., Prinz, G. A. (1990), *J. Appl. Phys. 67,* 5920.
Kromer, B., Bergman, G., Bruynseraede, Y. (Eds.) (1985), *Localization, Interaction, and Transport Phenomena.* Berlin: Springer Verlag.
Kueng, A., Khan, M. K., Schuller, I. K., Grimsditch, M. (1984), *Phys. Rev. B 29,* 2879.
Kulik, I. O. (1965), *JETP Lett. 2,* 84.
Lamb, G. L. Jr. (1980), *Elements of Soliton Theory,* John Wiley & Sons.
Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1935), *Phys. Z. Sov. 8,* 153.
Lang, R., Nishi, K. (1985), *Appl. Phys. Lett. 45,* 98.
Layadi, A., Artman, J. O., Hoffman, R. A., Jensen, C. L., Saunders, D. A., Hall, B. O. (1990), *J. Appl. Phys. 67,* 4451.
Lawrence, W. E., Doniach, S. (1971), in: *Proceedings of the Sixteenth International Conference on Low Temperature Physics:* Kanda, E. (Ed.). Kyoto: Academic Press of Japan, p. 361.
Lebwohl, P. A., Tsu, R. (1970), *J. Appl. Phys. 41,* 2664.
Lee, S. J., Ketterson, J. B. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64,* 3078.
Lee, S. J., Ketterson, J. B. (1991 a), to be published.
Lee, S. J., Ketterson, J. B. (1991 b), to be published.
Lee, P. A., Ramakrishnan, T. V. (1985), *Rev. Mod. Phys. 57,* 287.
Leo, J., Movaghar, B. (1988), *Phys. Rev. B38,* 8061.
Levy, P. M., Ounadjela, K., Zhang, S., Wang, Y., Sommers, C. B., Fert, A. (1990 a), *J. Appl. Phys. 67,* 5914.

Levy, P. M., Zhang, S., Fert, A. (1990b), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1643.
Li. C., Cai, X., Ye, Z., Zheng, H., Zheng, W., Xiong, G., Wu, K., Wang, S., Yin, D. (1986), in: *Layered Structures and Epitaxy. Materials Research Society Symposium Proceedings, 56:* Gibson, J. M. (Ed.). Pittsburg, PA: Materials Research Society, p. 177.
Li, Q., Soukoulis, C. M., Economou, E. M., Great, G. S. (1989), *Phys. Rev. B40*, 2825.
Lifshitz, E. M., Kosevich, A. K. (1953), *Dokl Akad. Mauk. USSR 91*, 795.
Lifshitz, E. M., Pitaevskii, L. P. (1980), *Statistical Physics, Part II*, Oxford: Pergamon.
Little, W. A. (1964), *Phys. Rev. A134*, 1416.
Littleton, R. K., Camley, R. E. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 2817.
Liu, C., Moog, E. R., Bader, S. D. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2422.
Locquet, J. P., Sevenhaus, W., Bryunserade, Y., Homma, H., Schuller, I. K. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23*, 1393.
Lowe, W. P., Geballe, T. H. (1984), *Phys. Rev. B29*, 4961.
Lowe, W. P., Barbee, T. W., Geballe, T. H., McWhan, D. B. (1981), *Phys. Rev. B24*, 6193.
Lucas, M. S. P. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 1632.
Maekawa, S., Fukuyama, H. (1981), *J. Phys. Soc. Jpn. 50*, 2516.
Majkrzak, C. F. (1986), *Physica 136 B*, 69.
Majkrzak, C. F., Axe, J. D., Böni, P. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3657.
Majkrzak, C. F., Cable, J. W., Kwo, J., Hong, M., McWhan, D. B., Yafet, Y., Waszczak, J. W., Vettier, L. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2700.
Majkrzak, C. F., Gibbs, D., Böni, P., Goldman, A. I., Kwo, J., Hong, M., Hsieh, T. C., Fleming, R. M., McWhan, D. B., Yafet, Y., Cable, J. W., Bohr, J., Grimm, H., Chien, C. L. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3447.
Maki, K. (1968), *Prog. Theor. Phys., Osaka, 39*, 897.
Mattson, J., Robertson, W., Welp, V., Ketterson, J., Grimsditch, M. (1990), *Superlattices and Microstructures 7*, 47.
Mayadas, A. F., Shatzkes, M. (1970), *Phys. Rev. B1*, 1382.
McKnight, S. W., Vittoria, C. (1987), *Phys. Rev. B36*, 8574.
McWhan, D. B. (1985), in: *Synthetic Modulated Structures:* Chang, L. L., Giessen, B. C. (Eds.). New York: Academic Press, p. 43.
Mendez, E. E., Agullo-Rueda, F., Hong, J. M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2426.
Menon, M., Arnold, G. B. (1983), *Phys. Rev. B27*, 5508.
Menon, M., Arnold, G. B. (1985), *Superlattices and Microstruct. 1*, 451.
Middelhoek, S. (1966), *J. Appl. Phys. 37*, 1276.
Miller, D. L., Strongin, M., Kammerer, O. F. (1976), *Phys. Rev. B13*, 4834.
Millis, A., Rainer, D., Sauls, J. (1988), *Phys. Rev. B38*, 4504.
Minenko, E. V. (1983), *Sov. J. Low Temp. Phys. 9*, 535.
Missert, N., Beasley, M. R. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 672.
Moog, E. R., Bader, S. D. (1985), *Superlattices and Microstructures 1*, 543.
Morishta, T., Togami, Y., Tsuhima, K. (1986), *J. Mag. Mag. Mat. 54–57*, 789.
Mott, N. F. (1967), *Adv. Phys. 16*, 49.
Mott, N. F., Davis, E. A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. Oxford.
Mott, N. F., Twose, W. D. (1961), *Adv. Phys. 10*, 107.
Moyle, J. K., Cheung, J. T., Ong, N. P. (1987), *Phys. Rev. B35*, 5639.
Murduck, J. M., Vicent, J., Schuller, I. K., Ketterson, J. B. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 4216.
Murduck, J. M., Copone II, D. W., Schuller, I. K., Foner, S., Ketterson, J. B. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 504.
Nabatoskii, V. M., Shapiro, B. Y. (1981), *Solid St. Commun. 40*, 303.
Nakajima, H., Ikebe, M., Muto, Y., Fujimori, H. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 1637.
Nagaoka, S., Hamasaki, K., Yamashita, T., Komata, T. (1984), *Jpn. J. Appl. Phys. (1) 28*, 1367.
Nagels, P. (1985), in: *Amorphous Semiconductors:* Brodsky, M. H. (Ed.). New York: Springer Verlag, p. 113.
Nakagawa, S., Sumide, M., Kitamoto, Y., Niimura, Y., Nooe, M. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 2911.
Nawate, M., Tsunashima, S., Uchiyama, S. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 5437.
Néel, L. (1953), *Compt. Rend. 237*, 1468.
Pang, T. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2176.
Papaconstantopoulos, D. A., Pickett, W. E., Klein, B. M., Boyer, L. L. (1985), *Phys. Rev. B31*, 752.
Parkin, S. S. P., More, N., Roche, K. P. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 2304.
Patton, C. E. (1984), *Phys. Reports 103*, 251
Pickett, W. E., Klein, B. M., Papacostantopoulos, D. A. (1981), *Physica 107 B*, 667
Pollak, M. (1980), *Philos. Mag. B42*, 781.
Puszkarski, H. (1979), *Surf. Sci. 9*, 191.
Qian, Y. J., Zheng, J. Q., Sarma, B. K., Yang, H. Q., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1982), *Low Temp. Phys. 49*, 279.
Rado, G. T., Hicken, R. J. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3885.
Rado, G. T., Weertman, J. R. (1959), *J. Phys. Chem. Solids 11*, 315.
Radovic, Z., Dobrosavljevic-Grujic, L., Buzdin, A. I., Clemi, J. R. (1988), B38, 2388.
Raffy, H., Guyon, E. (1981), *Physica B108*, 947.
Raffy, H., Renard, J. C., Guyon, E. (1972), *Solid St. Commun. 11*, 1679.
Raffy, H., Guyon, E., Renard, J. C. (1974), *Solid St. Commun. 14*, 427.
Raffy, H., Laibowitz, R. B., Chaudhari, P., Maekawa, S. (1983), *Phys. Rev. B28*, 6607.
Ramakrishna, B. L., Lee, C. H., Cheng, Y., Stearns, M. B. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 4290.

Rhyne, J. I., Erwin, R. W., Bochers, J., Sinha, S., Salamon, M. B., Du, R., Flynn, C. P. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 4043.
Ritchie, D. S., Fisher, M. E. (1973), *Phys. Reb. B7*, 480.
Rogers III, J. P., Cutler, P. H., Feuchtwang, T. E. (1987), *Surf. Sci. 181*, 436.
Rogers III, J. P., Nelson, J. S., Cutler, P. H., Feuchtwang, T. E. (1989), *Phys. Rev. B40*, 3638.
Ruggiero, S. T., Barbee, T. W. Jr., Beasley, M. R. (1980), *Phys. Rev. Lett. 45*, 1299.
Ruggiero, S. T., Beasley, M. R. (1985), in: *Synthetic Modulated Structures:* Chang, L. L., Giessen, B. C. (Eds.). New York: Academic Press, p. 365.
Rupp, G., Wettling, W., Jantz, W., Krishnan, R. (1985), *Appl. Phys. A37*, 73.
Saint-James, D. (1965), *Phys. Lett. 16*, 218.
Saint-James, D., de Gennes, P. G. (1963), *Phys. Lett. 7*, 306.
Saint-James, D., Sarma, G., Thomas, E. J. (1969), in: *Type II Superconductivity*. Oxford: Pergamon, Sec. 4.2–4.3.
Salamon, M. B., Sinha, S., Rhyne, J. J., Cunningham, J. E., Erwin, R. W., Borchers, J., Flynn, C. P. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 259.
Sambles, J. R. (1983), *Thin Solid Films 106*, 321.
Sato, N. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 1979.
Saurenbach, F. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3473–3475.
Schuller, I. K. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 1597.
Schuller, I. K., Falco, C. M. (1979), in: *Inhomogeneous Superconductors, AIP Conference Proceedings No. 58:* Gubser, D. V., Francavilla, T. L., Wolf, S. A., Leibowitz, J. R. (Eds.). New York: AIP, p. 197.
Schulte, F. K. (1976), *Surf. Sci. 55*, 427.
Schwenk, D., Fishman, F., Schwabl, F. (1988), *Phys. Rev. B38*, 11618.
Segmüller, A., Blakeslee, A. E. (1973), *J. Appl. Crystallogr. 6*, 19, 413.
Sellers, C., Shiroishi, Y., Jaggi, N. K., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1986), *J. Magn. Mat. 54*, 787.
Sellers, C. H., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 5778.
Serene, J. W., Rainer, D. (1983), *Phys. Rep. 101*, 221.
Shan, Z. S., Sellmyer, D. J. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 5713.
Shan, Z. S., Sellmyer, D. J., Jaswal, S. S., Wang, Y. T., Shen, J. X. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 449.
Shirane, G., Takei, W. J. (1962), *J. Phys. Soc. Jpn. 17, Suppl. 13-111*, 35.
Shin, S. C., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. A2*, 296.
Silvert, W. (1975), *J. Low Temp. Phys. 20*, 439.
Skocpol, W. J., Tinkham, M. (1975), *Rep. Prog. Phys. 38*, 1049.
Smit, J., Beljers, H. C. (1955), *Philips Res. Rep. 10*, 113.
Sondheimer, E. H. (1952), *Adv. Phys. 1*, 1.
Song, S. N., Ketterson, J. B. (1990), *Solid State Commun. 75*, 651.
Song, S. N., Ketterson, J. B. (1990), *Solid State Commun. 77*, 281.
Song, S. N., Auvil, P. R., Ketterson, J. B. (1987), *IEEE Trans. Mag. 23*, 1154.
Song, S. N., Li, D. X., Ketterson, J. B., Hues, S. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 5360.
Song, S. N., Yi, X. J., Zheng, J. Q., Zhao, Z., Tu, L. W., Wong, G. K., Ketterson, J. B. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 227.
Soffer, S. B. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 1710.
Spronken, G., Friedmann, A., Yelon, A. (1977), *Phys. Rev. B15*, 5141, 5151.
Strongin, M., Kammerer, O. F., Chow, J. E., Parks, R. D., Douglass, D. H. Jr., Jensen, M. A. (1968), *Phys. Rev. Lett. 21*, 1320.
Suter, R. M., Hohenemser, C. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 1814.
Swihart, J. C. (1961), *Phys. Rev. 32*, 461.
Szott, W., Jedrzejek, C., Kirk, W. P. (1989), *Phys. Rev. B*, 1790.
Takahashi, S., Tachiki, M. (1986a), *Phys. Rev. B33*, 4620.
Takahashi, S., Tachiki, M. (1986b), *Phys. Rev. B34*, 3162.
Takayama, H., Bohuen, K. P., Fulde, P. (1976), *Phys. Rev. B14*, 2287.
Tellier, C. R., Tosser, A. J. (1982), *Size Effects on Thin Films*. Elsevier: Amsterdam.
Tešanović, Z., Jaić, M., Maekawa, S. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2760.
Thaler, B., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1978), *Phys. Rev. Lett. 41*, 336.
Thibaudeam, C., Caille, A. (1985), *Phys. Rev. B32*, 5907.
Thomson, J. J. (1901), *Proc. Cambridge Philos. Soc. 11*, 1120.
Tinkham, M. (1964), *Phys. Lett. 9*, 213.
Tinkham, M. (1980), *Introduction to Superconductivity*. New York: Krieger.
Tokuyasu, T., Sauls, J. A., Rainer, D. (1988), *Phys. Rev. B38*, 8823.
Tovazhnyanskii, V. L., Chekasova, V. G., Fogel, N. Y. (1987), *Sov. Phys. JETP66*, 787.
Tsu, R., Döhler, G. (1975), *Phys. Rev. B12*, 680.
Tsu, R., Esaki, L. (1973), *Appl. Phys. Lett. 22*, 562.
Uher, C., Cohn, J. L., Schuller, I. K. (1986), *Phys. Rev. B34*, 4906.
Uren, M. J., Davis, R. A., Kavah, M., Pepper, M. (1981), *J. Phys. C14*, 1395.
Vaglia, R., Cucolo, A., Falco, C. M. (1987), *Energy Res. Abstr. 12 (2)*, Abstr. 4271.
Vittoria, C. (1985), *Phys. Rev. B32*, 1679.
Voisin, P., Bleuse, J., Bouche, C., Gaillard, S., Alibert, C., Ragreny, A. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 1639.
Wannier, G. H. (1960). *Phys. Rev. 117*, 432.
Webman, I. J., Cohen, M. H. (1975), *Phys. Rev. B8*, 2885.
Werthamer, N. R. (1963), *Phys. Rev. 132*, 2440.
White, H., Bergmann, G. (1989), *Phys. Rev. B40*, 11594.
White, R. M., Herring, C. (1980), *Phys. Rev. B22*, 1465.
Wong, H. K., Ketterson, J. B. (1986), *J. Low Temp. Phys. 63*, 139.

Wong, H. K. (1984), Ph. D. Thesis, Northwestern University, Ann Arbor, Mich., U.S.A.
Wong, H. K., Yang, H. Q., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B. (1985a), *J. Appl. Phys. 57*, 3660.
Wong, H. K., Jin, B. Y., Yang, H. Q., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B. (1985b), *Superlattices and Microstructures 1*, 259.
Wong, H. K., Jin, B. Y., Yang, H. Q., Hilliard, J. E., Ketterson, J. B. (1986), *J. Low Temp. Phys. 63*, 307.
Wu, F. Y. (1982), *Rev. Mod. Phys. 54*, 235.
Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, T. Q., Chu, C. W. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 908.
Xue, W., Sheng, P., Chu, Q., Zhong, Z. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2837.
Xing, D., Gong, C. (1981), *Physica B 108*, 987.
Yafet, Y., Kwo, J., Hong, M., Majkrzak, C. F., O'Brien, T. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3453.
Yamafuji, K., Kusayanagi, E., Irie, F. (1966), *Phys. Lett. 21*, 11.
Yang, C. N. (1952), *Phys. Rev. 85*, 808.
Yang, H. Q., Wong, H. K., Zheng, J. Q., Ketterson, J. B., Hilliard, J. E. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. A.2*, 1.
Ye, Z., Umezawa, H., Teshima, R. (1990), *Solid State Commun. 74*, 1327.
Zheng, J. Q., Falco, C. M., Ketterson, J. B., Schuller, I. K. (1981a), *Appl. Phys. Lett. 38*, 424.
Zheng, J. Q., Ketterson, J. B., Falco, C. M., Schuller, I. K. (1981b), *Physica B–C 107*, 945; *J. Appl. Phys. 53*, 3150.
Zhou, C., Gong, C. D. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 2603.

一般阅读资料

Atwood, D. T., Hamke, B. L. (Eds.) (1981), *Low Energy X-Ray Diagnostics, ATP Conf. Proc. No. 75*, p. 124.
Chang, L. L., Giessen, B. G. (Eds.) (1985), *Synthetic Modulated Structures*. New York: Academic Press.
de Gennes, P. G. (1966), *Superconductivity in Metals and Alloys*. New York: Benjamin.
Jin, B. Y., Ketterson, J. B. (1989), *Artificial Metallic Superlattices, Adv. Phys. 38*, 189.
Lifshitz, E. M., Pitaevskii, L. P. (1980), *Statistical Physics, Part II*. Oxford: Pergamon.

7 强关联电子系统的费米面

Yoshichika Ōnuki

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan

Takenari Goto

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai, Japan

Tadao Kasuya

Department of Physics, Tohoku University, Sendai, Japan

（翟宏如 译）

目 录

符号与缩语表

a	点阵常数
$A(B)$	回旋运动围绕的广义极值面积
A_i	第 i 个轨道的 de Haas-van Alphen 振幅因子
$A'(B_i)$	$A(B)$的膨胀函数
B	磁感应
c	光的相速
C	比热
C_B	体积模量
C_{ij}	弹性常数
C_Γ^{osc}	弹性常数的振荡部分
e	电子电荷
E_F	费米能
E_{ex}	交换劈裂能
$E_{nl}, E_{i,k}$	能量本征态
$E_{n,k}$	状态为 $\psi_{n,k}(r)$的电子能量
F	de Haas-van Alphen 频率
F_i	S_i 导致的 F
g_i	i 轨道自旋的 g 因子
$\boldsymbol{G}_i(\boldsymbol{k})$	i 倒点阵矢量
$\boldsymbol{H}$	磁场
H,K,L,M,N,R	布里渊区中高对称点
H_c	临界转变磁场
$\hbar$	普朗克常量除以 2π
H_{eff}	包括交换场在内的等效场(H)
$\boldsymbol{J}$	电流
$\boldsymbol{J}, J_z$	总角动量,z 分量
$\boldsymbol{k}, k$	波矢量,数值

k_B	玻尔兹曼常量
k_H	沿磁场方向波矢的数值
$k_{1,2}$	$\boldsymbol{k}$ 空间椭球的两个主轴
k_{Fi}	沿三个主轴的费米矢量($i=1,2,3$)
m_0	自由电子质量
$m_b,\mathbf{m}_b$	能带质量,张量
m^*	有效质量
m_c^*	回旋有效质量
M_{osc}	磁化强度的振荡分量
n	传导电子单位体积载流子数
$n(\boldsymbol{k})$	$\boldsymbol{k}$-空间中的动量密度
n	能带指数
N	多体系统中的多体数
$N(E_F)$	E_F 处的能态密度
$N(p_y,p_z)$	2D-角关联湮灭辐射谱
$N_b(E_F)$	能带模型计算的 $N(E_F)$
n_e,n_h	电子,空穴载流子数
n_i	在 S_i 中的朗道能级数
N_0	阿伏伽德罗常量
$\boldsymbol{p}$	电子-正电子对的动量
p_x	共线 2γ 衰变轴向动量
P_{nl}	原子中状态 nl 的波函数
$p_{\gamma1,\gamma2,\gamma^2}$	电子-正电子湮灭产生的声子对的动量
$\boldsymbol{q},q$	声子波矢,数值
$\boldsymbol{r},r,r'$	经向坐标矢量,数值
r	$dHvA$ 振荡高谐波数
$R(r)$	经向函数
$R_{D.S.T}$	A_r 表式中的替代函数
S	费米面的极值截面积
S_i	费米面的第 i 个极值截面积
S_F	费米面总面积
S,T,W,X,Z	布里渊区中的高对称点
T	绝对温度
T_c	居里温度
T_D	丁格尔温度
T_K	近藤温度
T_N	奈尔温度

T_Q	四极有序温度
U_f	有效 f 相关能
$\|u_{ni}\|^2$	$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_i$ 态的几率
v	电子速度
$V(r)$	外势
V	晶体体积
$V_{xc}[\rho(r)]$	交换相关势
$V_{eff}(r)$	有效势
$v_{\parallel}$	k 空间中与等能面垂直方向的 v
$v_{\perp}$	与费米面或回旋轨道垂直的速度分量
v_F	费米速度
$(v_F)^{-1}$	$=\langle v^{-1}\rangle_F$,v_F 倒数的平均值
Z	晶轴方向
α	$\boldsymbol{k}$ 空间开放轨道方向与电流方向的夹角
β,γ	单斜,正交晶体结构中的角度
γ	电子比热系数
Γ	布里渊区中高对称点
γ_b	用能带模型计算的电子比热系数
Δ,Λ,Σ	晶轴方向
ε_{ij}	弹性应变($i,j=x,y,z$)
ε_B	体弹性应变模量
ε_Γ	特殊对称的弹性应变
θ	场方向与对称轴或圆柱轴夹角
θ,φ	电子-正电子湮灭引起的声子对与共线方向的小偏离角度
$\theta(E_F-E_{n,k})$	能量台阶函数
λ	质量增强因子
λ_m	电子-磁振子相互作用的质量增强因子
λ_p	电子-声子相互作用的质量增强因子
μ_B	玻尔磁子
ρ	电阻率
ρ	物质密度
$\rho(\boldsymbol{p})$	$\boldsymbol{p}$ 空间动量密度
$\rho(\boldsymbol{r})$	r 处局域电荷密度
ρ_0	剩余电阻率
ρ_{RT}	室温电阻率
$\Delta\rho/\rho$	磁电阻,$\Delta\rho/\rho=[\rho(H)-\rho(O)]/\rho(O)$
$\sigma(r)$	r 处局域自旋密度

τ_i	第 i 个轨道的散射寿命
$\phi(\boldsymbol{r})$	电子波函数
χ	磁化率
$\chi_c(q,\omega)$	传导电子动态磁化率
χ_0	外插至 $T=0$ 的磁化率
$\psi_i(\boldsymbol{r}),\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$	电子波函数
$\psi_+(\boldsymbol{r})$	热正电子($\boldsymbol{k}=0$)波函数
ω_c	回旋频率
$\Omega_{e,h}$	$\boldsymbol{k}$ 空间中旋转椭球体积(e:电子,h:空穴)
Ω_g	电子 Grüneisen 常数
$\uparrow$(1),$\downarrow$(c)	局域,传导电子自旋
ACAR	湮灭辐射角关联谱
$AF_{1,2}$	反铁磁状态
APW	缀加平面波
ARBIS	角分辨 BIS 谱
ARPES	角分辨光发射谱
BIS	单色韧致辐射谱
dHvA	de Haas-van Alphen
f.c.c.	面心立方
FFT	快傅里叶变换
HF	Hartree-Fock
IPES	反光电子发射谱
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
LAPW	线性缀加平面波
LDF	局域密度泛函
LDA	局域密度近似
LMTO	线性丸盒轨道
PES	光发射谱
PVDF	聚偏氟乙烯
RF	射频
RKKY	Ruderman,Kittel,Kasuya 及 Yosida
SCR	自洽重整化

7.1 引 言

· p. 551 ·

最初 de Haas-van Alphen (dHvA)效应是对 s 及 p 电子系统进行的，其中被测的回旋效应质量小，几乎与能带质量相同。费米面的形状可用单电子能带图像很好地解释。dHvA 实验研究有助于能带计算的进展，并在能带理论用于这类系统中起了重要作用(Cracknell，1971；Cracknell 和 Wong，1973)。

其后，我们的兴趣转移到过渡金属为基的相互作用电子系统，以研究能带理论是否也适用于这种系统。开始时，人们在局域原子的 3d 电子模型基础上来考虑过渡金属如 Fe 和 Ni 的铁磁性。巡游 d 电子铁磁性从基于哈特里-福克(HF)近似的布洛赫电子气理论开始，并具有熟悉的自旋向上及自旋向下能带间交换劈裂的图像。

Stoner(1936，1938)用 HF 理论近似研究了巡游电子模型在有限温度的性能。Fe，Co，Ni 的这类理论很好地解释了从观察到的自发磁化强度计算出的每个原子非整数的玻尔磁子数、高的结合能及低温下的大比热系数等，这些均与 Heisenberg 局域电子模型不一致。然而在有限温区，Stoner 理论遇到一些严重困难，他给出过高的居里温度 T_c 及 T_c 附近过小的比热反常，特别是他难以解释自旋波激发。这些困难都可用 Heisenberg 图像较好地理解。

理论工作曾集中于考虑巡游电子模型的电子-电子关联效应，以寻求使上述相反的图像协调在一个统一图像中的途径。Herring(1952)提出作为集体模式的自旋波模型，很好地解释了实验观察到的磁振子的色散。而 dHvA 对过渡金属的测量则是最为重要与关键性的研究，证明了能带理论亦适用于此 d 电子系统作为基本起始的图像(Gold，1974；Springford，1980)。Moriya(1983，1985)发展了自洽重整化(SCR)理论以处理能带电子的自旋起伏，成为目前 d 电子磁性的领先理论之一，特别是在弱铁磁性方面消除了 Stoner 模型中的上述困难。

然而众所周知，对于一些强离子化合物，典型的如卤化物及氧化物，该系统常为绝缘体，最好将 3d 电子作为原子局域态处理。超交换作用为局域自旋间的主要交换机制。随离子性的降低，发生了从充分局域 3d 态向巡游 3d 能带状态的过渡，而重硫属化合物和及磷族元素化合物恰处于边缘处。在此意义上，研究近于此边缘的化合物的 dHvA 效应是有意义的，在下面的一节中将给出一些例子。

具有 CuO_2 层状结构的高温超导材料亦近于此边缘，对这些材料进行了 dHvA 效应的测量，也进行了角分辨光电子发射谱(ARPES)，给出了费米面的一些信息。在最后一节中将对 ARPES 作简短的叙述。

· p. 552 ·

对稀土化合物的研究实际上是在 50 年代，因发展分离不同稀土元素的新技术而开始的。最初，研究的主要对象为纯稀土金属。由于其强的原子特性，4f 电子作为类原子局域态的典型例子来处理。占据不同晶位的 4f 电子间的相互磁作用不可能像是 3d 金属磁性那样的直接作用，而应该是一种间接类型，诸如所谓 RKKY(Ruderman 及 Kittel，1954；Kasuya，1956；Yosida 1957)相互作用，其中 c-f 交换作用(c 为通常的导带电子)起着重要

作用。间接的 f-f 交换作用主要决定于传导电子的动态磁化率 $\chi_c(q,\omega)$，因而存在着输运与磁性间强的相关性。而传导电子能带结构中的巢叠(nesting)特性则是同时控制二者的典型。这一点在对重稀土金属的研究中得到证明(Kasuya，1966)，因而费米面的测量非常重要。4f 电子的原子性特征可以期望三价稀土金属的费米面与 Y 及 La 相似，是一对与六角 c 轴相垂直的相当平坦的费米面(Freeman 等，1966)。

最初，认为原子内 s-f 和/或 d-f 交换作用为 c-f 交换作用的主要机制(Kasuya，1956，1959)。实际上，对重稀土金属，这一点在理论及实验上也都是正确的。以后 Anderson (1959)提出基于晶位间 c-f 作用的混合模型。二级微扰给出了与原子内交换作用相同的形式，但符号为负，表明为反铁磁耦合。近藤(Kondo，1964)利用此负符号证明，由于 c-f 交换作用三级散射随温度降低而按对数发散，并弄清了长期未解决的电阻率极小问题，此现象发现于含有少量铁杂质的 Cu 中。这成为近藤问题的开始，理论家们花了 10 年时间来解决这个费米能处的发散问题(Wilson，1975)。

目前对这个多体的近藤束缚态有如下理解。对最简单的轨道不简并的情况，局域自旋 ↑(1)被传导电子自旋极化 ↓(c)所抵消。于是形成了相对于磁状态结合能为 k_BT_K 的单重态{↑(1)↓(c)+↓(1)↑(c)}。这里 T_K 称为近藤温度，在简单近藤问题中的单个能量尺度。在最低温度下相移的单元极限散射来源于与传导电子的虚束缚态。实际情况自然更为复杂，但我们相信，在此束缚态中形成了相似的单重态。

60 年代最典型的近藤效应例子如 Fe 及 Mn 的 3d 杂质，为此我们必须研究 ppm 范围的稀释合金以避免杂质之间的相互作用(Rado 及 Suhl，1973)。这就是说，3d 杂质间的相互作用远比单个晶位的近藤结合能强得多，故后者易于被前者破坏。

· p. 553 ·

在 70 年代，我们突然发现了各种反常稀土化合物，典型的为 Ce 化合物，其中甚至在高浓度系统中观察到类近藤行为(Buschow 等，1971；Parks，1977；Falicov 等，1981)。这些物质与 3d 的情况不同，近藤效应似乎克服了相互作用。在纯周期系统中，基态不可能是散射态而成为一相干的近藤点阵态。

已确认，杂质近藤态在低温下的低能激发可用局域费米液体描述；比热对温度 T 的线性依赖性 $C=\gamma T$，电阻率对 T^2 的依赖性：$\rho=\rho_0-AT^2$ 及磁化率的依赖性：$\chi=\chi_0-BT^2$，其中 A/γ^2 及 χ_0/γ 均可从费米液体关系来确定。其 χ_0/γ 称为 Wilson 比。相干近藤点阵系统的本征状态在低于 T_K 温区的低能激发亦显示出相同的费米液体行为。这里，T_K 依赖于物质，其范围从 1K 到 300K。为了解这种新的费米液体状态，研究相干近藤费米液体中的费米面是十分有趣和重要的。应注意，在纯近藤点阵中，由于周期性，$\rho_0=0$，电阻率可由 $\rho=AT^2$ 给出。

在杂质近藤系统中，由于局域特性，T_K 为仅有的能量尺度。另一方面，在近藤点阵系统中情况看来，更为复杂。由于新参量波矢 q 的加入，于是费米面便作为最重要的可观察的物理特征存在着。这里有著名的 Luttinger 定理(Luttinger，1960)。可以说，从单粒子能带模型出发，引入相互作用，只要微扰不发散且费米液体特性仍存在，费米面体积即不变。这是重费米子系统最重要的问题。作为一个例子，从后将详细论述 LaSb 及 CeSb 的情况。

LaSb 为一个补偿性半金属，具有相同的电子和空穴载流子数目，且数目小，仅每摩尔几个百分数。如将 4f 电子作为巡游能带电子处理，由于 Ce 原子有一个 4f 电子，CeSb 成为

一单价金属，每对摩尔一个电子。因此CeSb作为单价金属应具有一个大的费米面。然而，如同前面提及的稀土金属的看法，假若将4f电子作为局域电子处理，则费米面应与LaSb的相同。这是一个有争论的问题，应在相干近藤费米液体中讨论。

我们可用T_K量度比热系数γ。则γ应正比于T_K^{-1}。这说明$C=\gamma T_K(T/T_K)$而γT_K为常数，例如，量级为10^4mJ/(K · mol)。当T_K为导带宽的量级，即10^4K，γ取通常的数值，1mJ/(K^2 · mol)。但当T_K为10K时，γ值增加三个量级。这意味着相干近藤费米液体的质量可以比自由电子质量重三个量级。实际上，一些材料的γ值达2000mJ/(K^2 · mol)。故称之为重费米子(重电子)系统。可以设想，具有小的T_K值的重费米子属于原子性4f模型，而T_K值大的重费米子属于4f能带模型。这看起来是对的，以后将详细论述，但仍然是一个大的难题。

• p.554 •

重费米子表现出各种相变，进入新的对称破缺状态，例如非常弱但稳定的磁有序，能隙态及超导态。$CeCu_2Si_2$的反常超导态就是一例，正在引起很大兴趣。还有，具有很低载流子浓度的重费米子由于似乎与简单的单近藤问题矛盾，也引起关注。在理解这些有趣的问题中，研究费米面以给出基础的基态是重要的工作。

具有5f电子的锕族化合物，目前已形成一个迅速生长的领域。这些化合物特别有趣的意义在于，他们填补了3d和4f化合物间的空缺。某些化合物表现出与局域4f电子相似的行为但也有巡游3d电子的特征。大多数铀化合物的性能已经在5f能带模型上予以理解，有似于3d过渡金属及其金属间化合物。对一些铀化合物进行了dHvA效应的测量(Arko等，1985)。用5f能带模型可很好地解释dHvA效应的观察结果。在稀土化合物中发现重费米子鼓励了在锕族化合物中寻求和研究重费米子态，且确实在铀化合物中也发现了一些重费米子系统。特别是UPt_3，UBe_{13}及URu_2Si_2表现出具有特殊磁有序的反常超导性(Kasuya及Saso，1985，Willis等，1990)。这种独特的超导与磁性共存进一步加速了对重费米子铀化合物的研究。然而，在许多方面，铀化合物中的重费米子与稀土化合物不同，因而对费米面的研究既有趣又非常重要。实际上已对一些材料进行了这类研究，并提供出有趣的信息。但由于复杂的晶体结构及重费米面的观察不完全，在铀重费米子中费米面能否用通常的5f能带模型解释，尚未得到最后的结论，在后面也将较详细地介绍。

对5f电子系统的兴趣也加速了对超铀化合物的研究，特别是Np，Pu及Am的化合物。这些是重要的物质，其意义在于他们形成了铀及稀土化合物间的衔接。但迄今还没有进行过这些材料费米面的详细研究。

在以后的几节中，评述了过渡金属、稀土及铀化合物中费米面的实验和理论研究，这些将有助于阐明对3d，4f及5f强关联电子系统的基本理解。

7.2 能带结构与质量增强

7.2.1 能带结构

首先将简短叙述Ni，Ce和U原子的电子态，然后将给出能带的计算过程。通常，原子中单电子波函数由Hartree-Fock近似获得，认为给出了最好的结果。将其扩展到晶格系

统，则局域密度泛函(LDF)方法更加便利，目前被认为是能带计算最常用的近似方法。有关能带计算的更详细的内容，读者可以参看本卷中 Kübler 及 Eyert 写的第 1 章。

· p. 555 ·

原子中单电子波函数的经向函数满足以下微分方程：

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+V_{\mathrm{eff}}(r)+\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\cdot P_{nl}(r)=E_{nl}P_{nl}(r) \tag{7-1}$$

其中下标 nl 有其通常的意义，例如在 4f 系统中 $n=4,l=3$。图 7-1(a,b,c)分别表示出 Ni，Ce 及 U 原子的有效径向电荷密度(Kasuya,1987)。径向函数 $R(r)$ 由 $P_{nl}(r)/r$ 给出。在 Ni 原子中，3s 及 3p 电子形成最外层闭合壳层，且相对紧密束缚在原子中，而 3d 及 4s 电子为松弛束缚。虽然3d电子的位置与3s及3p壳层相同，但3d电子的能量高于3s及3p电

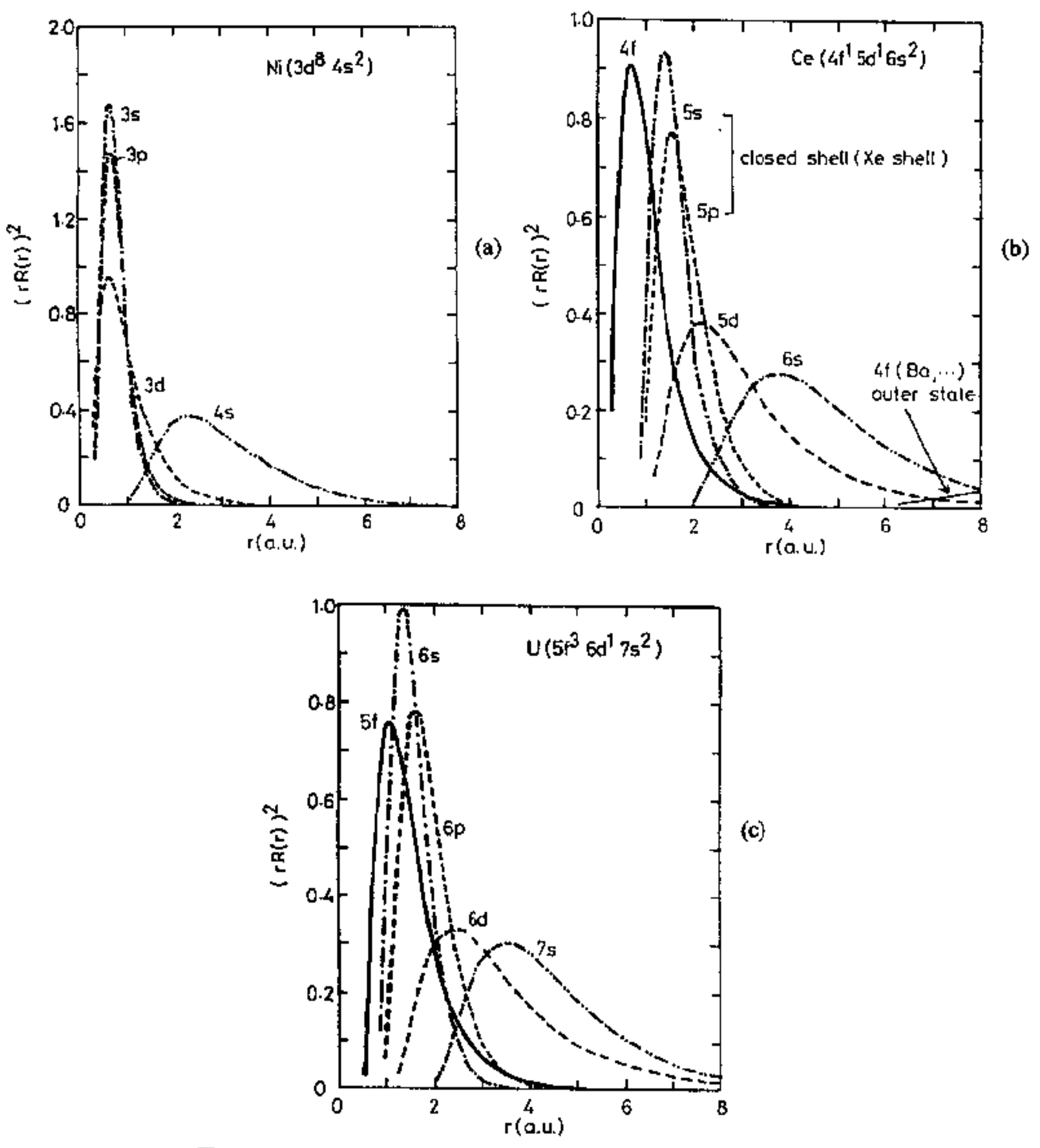


图 7-1 (a)Ni,(b)Ce 和(c)U 原子的有效径向电荷密度(Kasuya,1988)

子。这是由于中心场势为 $l(l+1)/r^2$，3d 电子的 $l=2$ 之故。因此，3d 电子广阔地伸展在 3s 及 3p 壳层之外，有利于在晶体中的巡游特性。

• p. 556 •

另一方面，由于 4f 电子有强的多中心势，Ce 原了中的 4f 电子被深深地推到闭合的 5s 和 5p 壳层内部。这就是 4f 电子何以在晶体中具有类原子特性的原因。然面其波函数的尾部伸展到 5s 及 5p 壳层之外，受到晶体中周围原子的势能和距离很大的影响。在稀土化合物特别是 Ce 化合物中，4f 电子的价态可在不同晶体中改变。注意到 4f 电子的有效势能在 5d 能量峰值附近有一个峰。因此，4f 波函数有两个稳定状态，即在此峰的内侧及外面。当外面的势低时，4f 波函数突然改变为十分扩展的状态，如图 7.1(b)所示。在 Ce 化合物价态起伏问题的开始阶段，这种突然变化被认为是变价的可能机制。

在铀原子中 5f 电子具有介于 3d 和 4f 电子之间的特性，稍稍地位于闭合的 6s 及 6p 壳层内侧。因此，基至在晶体中他们兼有类能带和类原子的特征。

其次，我们将叙述标准的能带计算。在位置固定的原子核势能下，相互作用多电子系的精巧描述是建立在密度泛函方法的基础上的。此方法起源于 Hohenberg，Kohn 及 Sham (Hohenberg 及 Kohn，1964；Kohn 及 Sham，1965)的研究。密度泛函理论是建筑在这样的一个基本假设上，如系统为磁性的基态，其性能被局域电荷密度 $\rho(\gamma)$ 和自旋密度 $\sigma(\gamma)$ 泛函给出。为简单计，以后将只考虑非磁性基态。

基态下可观察的静态性能是系统的总能量和局域电荷密度。为求得这些量，应解自洽的单电子波动方程：

$$\left\{-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+V(r)+\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}\mathrm{d}r'+V_{xc}[\rho(r)]\right\}\cdot\psi_i(r)=E_i\psi_i(r) \qquad (7\text{-}2)$$

其中第一项为动能，第二项为外势能，第三项为径典库伦势，包括自相互作用。最后一项代表交换相关势，应为一复杂的 $\rho(r)$ 泛函，其严格的形式为未知。因此，最重要之点是如何求得一个比较好且简单的交换相关势的泛函形式。局域密度泛函(LDF)是一个强有力的近似方法。他使能带计算成为实际可能并证明，除一些特殊情况外，至少对通常的 s，p 和 d 电子可给出足够好的结果。LDF 的最为熟知的缺点是给出过于窄的带隙。其原因亦很清楚。交换作用为一个非局域性质的典型例子，对占据态和未核占态有不同作用，而 LDF 近似不能正确处理此交换作用。由于 LDF 的缺点来源是清楚的，故面有各种方法对其修正。一些例子详细示于 7.4 节。甚至对 LDF 有力地简化，对复杂的晶格和能带结构求解自洽方程亦非易事。通常，常应用丸盒(muffin-tin)球形近似。这也是一个有力的简化，且有各种方法来改进此简化的模型。

• p. 557 •

对于高原子序数的情况，由于非常强的核势扩展进原子实区域，为计算稀土及铀化合物的能带结构，应该考虑相对论效应。对此情况，我们用 Dirac 单电子波动方程以代替方程(7-2)。在所要求的精确度内自洽地计算能带结构的标准技术为格林函数法或 Korringa-Kohn-Rostoker(KKR)方法，线性丸盒轨道(LMTO)法及缀加平面波(APW)法或线性 APW(LAPW)法等。读者可在 Bennett 及 Waber(1967)及 Mattheiss 等(1968)发表的文章中得到实际计算细节和标准方法。

这里，我们愿提及对 f 电子能带计算的一个新近的改进。Loucks(1967)导出了对 f 电

子的相对论 APW 方法。用此方法，在能带结构计算中可充分考虑进主要的相对论效应，如相对论能量移动，相对论屏蔽，及自旋轨道相互作用。Loucks 方法是 Slater 非相对论 APW 法对相对论理论的自然延伸。但在其方法中未考虑基函数的对称化，亦非自洽方法。Yamagami 及 Hasegawa(1990)最近改进了这些缺点，在他们的计算中加入了双空间群的相对论 APW 基的对称化，并采用了非常精确的自洽处理。Yanase 及 Harima(1990)取得了相似的改进。

Ce 原子中的 4f 态及 U 原子的 5f 态的自旋轨道劈裂的数量分别为 30mRy 及 6mRy。由于其数量级和 4f 及 5f 电子与其他电子的杂化能量为相同量级，因此包括自旋轨道作用的相对论效应必须自洽地考虑在内。

应当注意，在多体系统中，单电子谱的物理测量量为单粒子格林函数。他描述了在 N 体系统中加入或减去一个电子时，N±1 体系统的谱，实验上可在光电子发射及单色韧致发射谱(PES-BIS)中观察到。反光电子发射谱(IPES)也被应用以代替 BIS。当费米液体模型适用时，当 T→0 时费米能处准粒子的寿命成为无穷大，因而费米能处有充分确定的准粒子存在，为 dHvA 测量所看到。然而，没有证据表明密度泛函方法计算的单粒子态即相应于此准粒子。由于我们没有计算多体系统中单粒子格林函数的可靠方法，我们必须将实验观察的结果与能带计算的结果相比较。然后考虑他们的差别的意义和能带计算的改善。

7.2.2 质量增强

实验确定的有效质量 $m_c{}^*$ 常不同于能带质量 m_b，特别在强关联电子系统中有此现象。在一些重费米子中，其比值 $m_c{}^*/m_b$ 大于 1000。应注意，能带质量 m_b 为一张量，定义为$(m_b{}^{-1})_{ij}=\hbar^{-2}\partial E_k/\partial k_i\partial k_j=\partial v_i/\partial\hbar k_j$，其中 i 与 j 相应于 x、y 及 z 分量而 v 为速度。速度 v 的绝对值由 $v_\parallel$ 给出，其中 ‖ 指在 $\boldsymbol{k}$ 空间垂直于等能面的方向。质量的倒数为加速度的量度。态密度由 $N(E_F)=S_F/8\pi^3\hbar v_F$，其中$(v_F)^{-1}$为在费米面上速度倒数的平均值，$(v_F)^{-1}=\langle v^{-1}\rangle_F$，而 S_F 为其总面积。若未说明所用模型，则在能带质量与 $N(E_F)$或与线性比热项的 γ 值之间没有直接的关系。例如，在自由电子模型中质量为 m_0，可有

$$\gamma=\frac{2\pi^2}{3}k_BN(E_F)=\pi^2k_B^2m_0N_0\frac{(3\pi^2n)^{2/3}}{\hbar^2} \tag{7-3}$$

其中 N_0 为阿伏伽德罗常量，n 为单位体积中传导电子载流子数。然而通常将观察值 γ 或 $N(E_F)$与从能带模型计算的相应值 γ_b 或 $N_b(E_F)$之比称为质量增强 $1+\lambda$，这只有当能带均匀收缩时才是正确的。从 $N(E_F)$的形式可见，可更好地称之为 v_F 倒数之比，其中速度小的面积对态密度有增强的贡献。这意味着小速度可解释为大质量。

从 dHvA 测量定义的有效质量，所谓有效回旋质量 $m_c{}^*$，由下式给出：

$$m_c{}^*=\frac{\hbar}{2\pi}\oint\frac{1}{v_\perp}\mathrm{d}k=\frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial S}{\partial E} \tag{7-4}$$

其中 S 为与外加磁场垂直平面的极值面积，$v_\perp$为与费米面或回旋轨道垂直平面中的速度分量，∂E 为在此平面中的费米能变化。因此，沿回旋轨道速度分量 $v_\perp$的倒数平均即为 $m_c{}^*$。对于球形色散 $\hbar^2k^2/2m^*$，m_c^* 给出 $m_c{}^*$即为 m^*。再次，实验确定的质量与相应的平均能带质量 m_b 之比称之为质量增强，同样意义适用于 $N(E_F)$或 γ。当能带为未知时，可简单地将 $m_c{}^*$与自由电子质量 m_0 之比称之质量增强，但应仔细检验其差别。

通常能带电子的质量增强机制已相当清楚。最普通的机制来自电子-声子作用,这部分 λ 值写作 λ_p(Coy 及 Castaing,1973)。理论处理颇简单,盖因可应用 Migdal 定理之故(Migdal,1958),保证了最低次微扰可以适用。应注意 λ_p 也是对通常的 s-波超导性的量度,由于大的 λ_p 引起晶格不稳定,其值常小于 1。还有许多其他增强及减小的机制,例如电荷起伏,磁起伏及交换作用。其中,磁起伏包括自旋波,顺磁振子及近藤型起伏被认为是最为重要的。没有证明认为 Migdal 定理适用。由于不存在不稳定问题,这些磁起伏引起的质量增强因子 λ_m,可远大于 1。通常 λ_m 起着破坏 s-波超导性的作用,并认为可稳定某些非 s 波超导性。

• p. 559 •

至少有两种不同类型的磁振子增强机制。其中之一典型地在非常局域的 4f 态普通稀土化合物中被观察到。在此情况,导带质量被 4f 自旋起伏通过 c-f 相互作用而增强,有似于电子-声子情况。例如,许多年以前已考虑了由于 4f 铁磁自旋波引起的 Gd 中传导电子的质量增强(Kasuya,1966,Nakajima,1967)。在 Pr 中观察到用 γ/γ_b 表示的大约为 4 的大质量增强(Forgan,1981),并用从晶场单重基态至激发态的磁性激发给予了解释(White 及 Fulde,1982;Fulde 及 Jensen,1983)。应注意,由于不同 Pr 晶坐间 RKKY 型交换作用,晶场能级受到强的调制,单重基态与磁有序不稳定性接近。因此,观察到 γ 值增强的磁场依赖性,在 40kOe 的外加磁场下减小量达 25%。用 dHvA 效应确定的回旋质量(Lonzarich,1988)确认了此磁场减小的机制。

与电子-声子情况不同,有些情况,如 Pr,λ_m 依赖于磁场。对铁磁顺磁振子或自旋波,磁场效应为直接的,且当 Zeeman 能超过自旋起伏的特征能量时,使 λ_m 大大减小。对反铁磁情况更为复杂,有时,如 CeB_6,由于引起磁振子软化,λ_m 随磁场增大而增大,这将会在以后看到。但当 Zeeman 能远大于磁起伏特征能量时,λ_m 随磁场增大而迅速地减小。

在过渡金属及其金属间化合物中独特地发现了另一种磁振子增强机制,这里 3d 电子电荷转移的自由度表现为 3d 能带的形成。但相同的 3d 电子自旋起伏的自由度表现为自旋起伏谱。这两种自由度几乎相互独立,因此,与前面考虑的情况差别并不很大。

对过渡金属的 γ-值及磁化率的磁场依赖性曾进行了较详细的研究(Gschneidner 及 Ikeda,1983)。由于自旋起伏特征能量相当大,不能清楚地观察到磁场依赖性。例如,有报道说 Pd 的比热在磁场中略有降低,但直至 150kOe 其有效回旋质量 m_c^* 不依赖于磁场(Joss 等,1984)。可能须更高的磁场才能降低回旋质量。用自洽重整化(SCR)理论定量讨论了自旋起伏对比热及磁化率的效应(Konno 及 Moriya,1987)。f 电子系统中的近藤点阵或重费米子的情况更为复杂,看来处于以上二者之间。然而,虽然质量增强因子很大,前一个机制似乎适用于费米面由局域 f 电子模型描述的情况,而后一机制似乎适用于巡游 f 电子模型的费米面,将在下面详细讨论。

• p. 560 •

非磁性近藤点阵物质的一个典型例子为 $CeCu_6$(Ōnuki 及 Komatsubara,1987;Satoh 等,1989),示于图 7-2。其比热系数和磁化率与稀释系统 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ 几乎同样大。这些实验结果似乎表示,在 $CeCu_6$ 中存在着 Ce 近藤杂质的简单叠加。但在其他方面近藤点阵与稀释近藤杂质系统很不相同。图 7-3 示出了 $CeCu_6$ 的电阻率随温度降低而增大,在 15K 形成极大而在较低温度下迅速减小(Sumiyama 等,1986)。此性能不同于稀释系统的电阻率

极小及在最低温度下的所谓么正极限(unitarity limit)值的特征。$CeCu_6$ 中 1.6J/(K^2·mol)的 γ-值可与 $LaCu_6$ 的 8mJ/(K^2·mol)作比较。即,$CeCu_6$ 的有效质量比 $LaCu_6$ 大 200 倍。也观察到 γ 值与回旋质量大的磁场依赖性。这是由于小的特征能量 $T_K=4K$,相应于从近藤单态至磁状态的磁激发能量。应注意,由于 RKKY 相互作用,大部分 Ce 近藤点阵化合物在 10K 以下转变的反铁磁性,但与参考系 La 化合物比,其质量仍十分大。

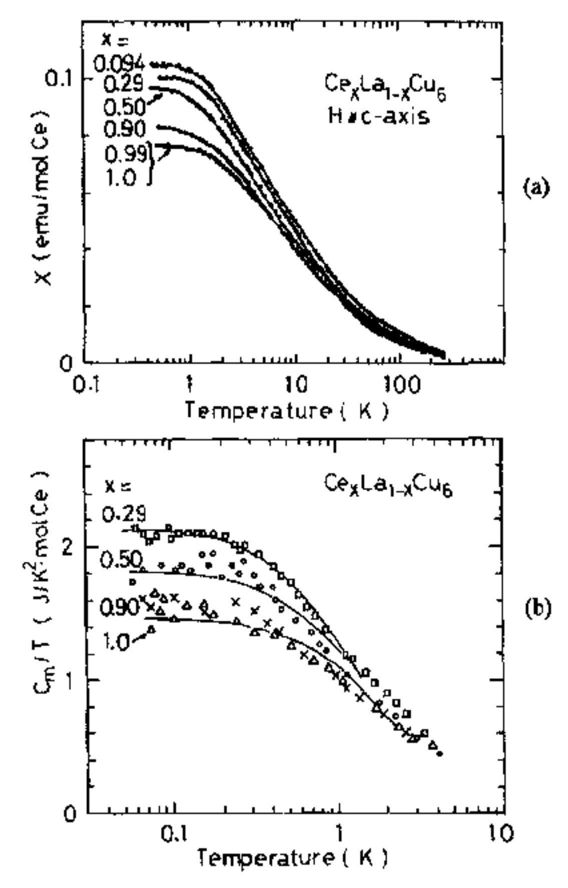


图 7-2 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ 的(a)磁化率和(b)磁比热系数的温度依赖性(Ōnuki 及 Komatsubara,1987;Satoh 等,1989)

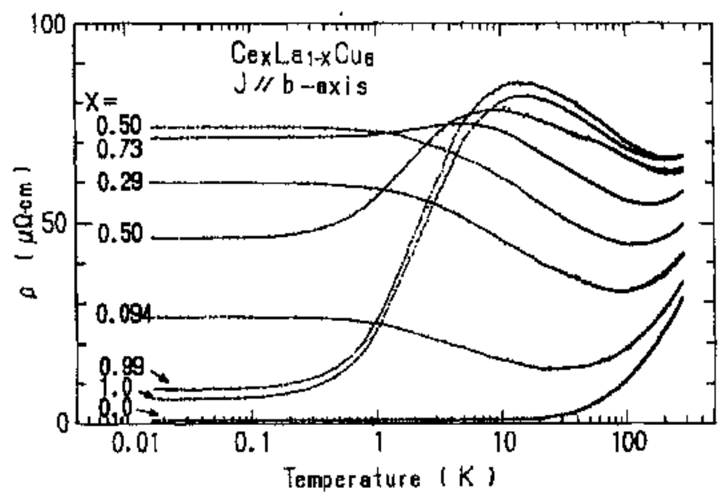


图 7-3 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ 电阻率的温度依赖性(Sumiyama 等,1986)

7.3　确定费米面的探测方法：横向磁电阻及 de Haas-van Alphen 效应

7.3.1　横向磁电阻

尽管实验技术简单，磁场方向与电流方向垂直的高场横向磁电阻 $\Delta\rho/\rho=[\rho(H)-\rho(0)]/\rho(0)$ 可提供费米面总形貌的信息(Fawcett，1964)。在高场 $\omega_c\tau\gg1$ 条件下，可以获知所研究的样品是具有相同数目的电子及空穴数，$n_e=n_h$ 的补偿金属，还是 $n_e\neq n_h$ 的非补偿金属，以及是否有开放轨道。这里，$\omega_c=eH/m_c^*c$ 为回旋频率，τ 为散射寿命，m_c^* 为前面定义的等效回旋质量，$\omega_c\tau/2\pi$ 为载流子未被散射的回旋周期数，在 $\omega_c\tau\gg1$ 时，高场磁电阻的特征可概括如下：

(1)当磁场方向给定而所有回旋轨道为闭合轨道时，(a)非补偿金属的磁电阻有饱和($\Delta\rho/\rho\sim H^0$)，(b)补偿金属的磁电阻随磁场平方增大($\Delta\rho/\rho\sim H^2$)。

(2)当磁场方向给定而有些回旋轨道不闭合，形成开放轨道时，磁电阻随磁场平方增大且依赖于电流方向，即 $\Delta\rho/\rho\sim H^2\cos^2\alpha$，其中 α 为电流与在 k-空间开放轨道方向的夹角。不论补偿状态如何此关系均正确。

在图 7-4 中给出了具有部分圆柱状费米面的金属的磁电阻变化，其圆柱轴处于 k_z 平面中且与 k_x 轴偏离 α 角，电流 J 沿 k_x 轴而磁场 H 在 k_x 平面中转动。

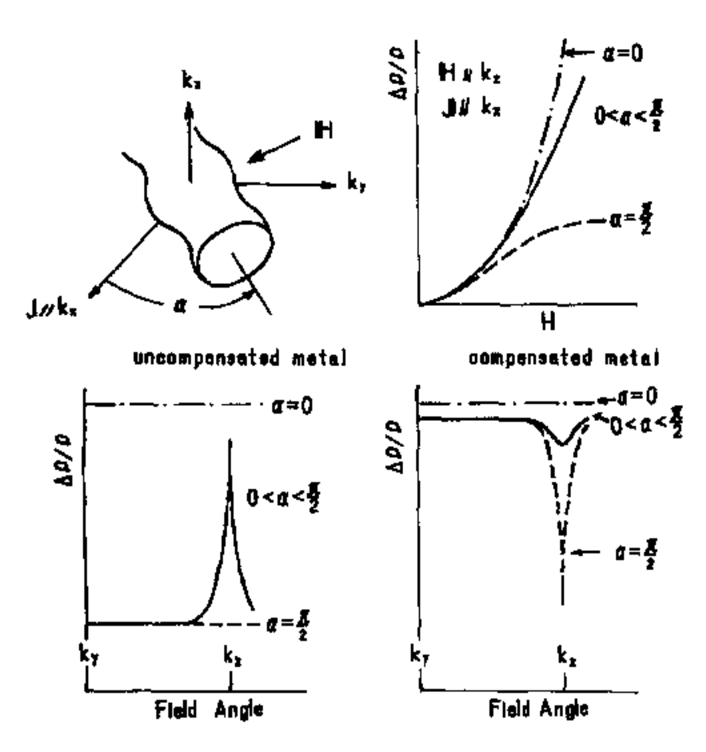


图 7-4　具有部分圆柱状费米面的非补偿和补偿金属的横向磁电阻示意，磁场 H 在 k_x 平面转动

若我们计算不同稀土及铀化合物单胞中的价电子数，其多数为偶数，即它们是补偿金属。这时当磁场为任意方向时，横向磁电阻按 $H^n(1<n\leqslant2)$ 增大。当磁场沿某特殊方向，常为对称轴而磁电阻出现饱和时，意味着有一些开放轨道，其方向与 $\boldsymbol{J}\times\boldsymbol{H}$ 平行，即在 $\boldsymbol{k}$ 空间中 $\alpha=\pi/2$。因一般方向的磁电阻近似等于 $(\omega_c\tau)^2$，故可用以估算 $\omega_c\tau$ 之值。

实验中，电流方向固定在晶体对称轴，而样品在垂直于电流的恒定磁场中慢慢旋转。开放轨道的出现表现在(a)非补偿金属的低背景上的尖峰，(b)补偿金属大的背景上的下陷，示于图 7-4。

有时在磁电阻中观察到磁击穿，它可将闭合轨道改变为开放轨道，反过来说也是这样，引起了低场及高场间的磁电阻的磁场依赖关系的变化。

当将以上的一般规律用于重费米系统时应当小心。例如 CeSb 这种具有强各向异性质量增强的重费米材料可能有不同表现，将在以后再讨论。

7.3.2 de Haas-van Alphen 效应

在强磁场作用下，传导电子的轨道运动量子化且形成朗道能级。由于磁场强度 H 的增加，当朗道能级跨过费米能时引起电子系自由能的剧列变化，从而使各种物理量表现出随着 H^{-1} 而发生周期变化。在三维系统中，在垂直于磁场，包围在费米能量中 $\boldsymbol{k}$ 平而的极值区域可观察到这种尖锐的结构，此处的态密度也成为极值。从各种物理量与磁场和温度的依赖关系可以得到回旋轨道的回旋质量 m_c^*，散射寿命 τ 及极值而积 S(Sboenberg，1984)。这些物理量中最常见的为磁化强度或磁化率，其周期特性称为 de Haas-van Alphen 效应(1930，1932)。它是研究金属费米而最好的工具之一。有时也测量其他的物理量，例如，转矩测量、静态应变测量、超声速度测量及磁电阻测量等。最后一种测量称为 Shubnikov-de Haas 效应。所有这些技术对确定费米而也均有用处，超声速度测量将在下节讨论。

· p. 563 ·

传导电子引起的磁化强度的振荡分量 M_{osc} 理论表式由 Lifshitz 及 Kosevich(1955，1956)给出如下：

$$M_{osc}=\sum_r\sum_i\frac{(-1)^r}{r^{3/2}}A_i\sin\left(\frac{2\pi rF_i}{H}+\beta_i\right) \tag{7-5}$$

$$A_i\propto H^{1/2}\left|\frac{\partial^2S_i}{\partial k_H^2}\right|^{-1/2}R_TR_DR_S \tag{7-6}$$

$$R_T=\frac{\lambda rm_{ci}^*T/H}{\sinh(\lambda rm_{ci}^*T/H)} \tag{7-7}$$

$$R_D=\exp(-\lambda rm_{ci}T_D/H) \tag{7-8}$$

$$R_S=\cos(\pi g_irm_{ci}^*/2m_0) \tag{7-9}$$

$$\lambda=2\pi^2ck_B/e\hbar \tag{7-10}$$

这里磁化强度按 $1/H$ 而周期变化，而且有一个 dHvA 频率 F_i：

$$F_i=\frac{\hbar}{2\pi e}S_i \tag{7-11}$$

正比于零场下第 i 个极值(极大或极小)的截而积 S_i。磁化强度为许多极值而积 $S_i(i=1,\cdots,n)$ 的贡献之和。振幅因子 A_i 与有限温度 T 下的热阻尼与朗德能级增宽 T_D 相关。此处

T_D来自寿命增宽和由杂质及晶体不完整性或应变引起的不均匀增宽。T_D称为 Dingle 温度，由下式给出：

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B}\frac{1}{\tau_i} \tag{7-12}$$

可以从恒定磁场 H_0 下 $\ln\{A_i[1-\exp(-2\lambda m_{ci}^* T/H_0)]/T\}$与 T 的关系曲线的斜率，采用逐次近似方法来确定等效回旋质量 m_{ci}^*，并可从振幅 A_i 对磁场的依赖关系获得 Dingle 温度 T_D 或散射寿命 τ_i。

高次谐波($r \geqq 2$)的振幅小，在通常的 dHvA 测量中基波为主要的。但当等效回旋质量不大且温度低于 1K 时，高次谐波可被检测。为了区别高次谐波与基波，必须仔细检查 dHvA 效应的大小、强度及 dHvA 频率的角度依赖性及其回旋质量。

当回旋质量大时，必须保持低的温度以能检测 dHvA 信号。甚至对高纯度的稀土化合物，也需要温度达 0.4K[在 He^3-低温恒温器中达到，Windmillar 及 Ketterson，1968]以观察到回旋质量为 $10m_0$ 的 dHvA 振荡。对于质量大于 $10m_0$ 的载流子，温度须再降低一个量级(40mK)。最近，顶部装载的 20mK/15T 低温磁场系统(Reinders 等，1987)为检测 $CeCu_6$ 及 UPt_3 中约 $100m_0$ 大质量系统的有力工具。

物理量$[\partial^2 S/\partial k_H^2]^{-1/2}$称为曲率因子。沿磁场方向在极值处截面积的迅速变化减小了在此极值区域 dHvA 的振幅。下章中将用此观点讨论 LaB_6 中的颈型轨道及 $CeSn_3$ 中具有隆起的近球状费米面。

$\cos(\pi g_i r m_{ci}^*/2m_0)$项称为自旋因子。当 $g_i=2$(自由电子值)及 $m_c^*=0.5m_0$ 时，$r=1$ 的此项变为零，而基波振荡和 dHvA 振荡对任何磁场值均不存在。它称为零自旋劈裂，其中自旋向上及向下对振荡的贡献相互抵消，可用于确定 g_i 之值，注意在此情况下，$r=2$ 的二次谐波应有完满振幅。

• p. 564 •

许多稀土或铀化合物在低温下呈现磁有序。大多数 Ce 的 Kondo 点阵化合物在 5K 附近成为反铁磁性。这种系统中的传导电子依赖于自旋态为向上及向下面有不同的 Zeeman 能及交换能。但当极值面积随磁场增加而线性变化时，其 dHvA 频率具有相同数值，因而给出零场极值面积。这些化合物的反铁磁态 AF_1 常变为另一个不同的反铁磁态 AF_2 或磁场-诱导的铁磁(顺磁)状态。在这些情况中，当磁场增大至超过转变场 H_C 时，常常对向上及向下的自旋态得到不同的费米面面积，示于图 7-5。自旋因子变为

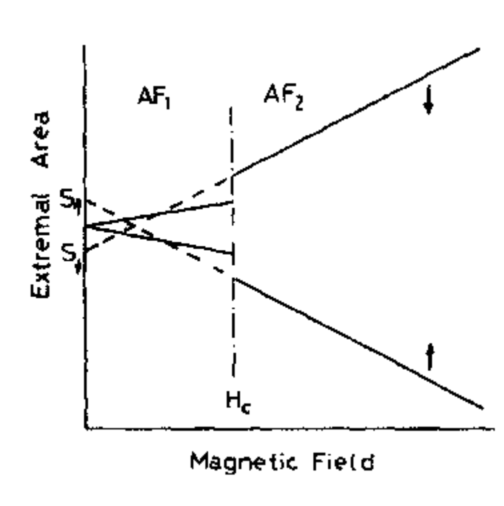


图 7-5　依赖于自旋向上和向下状态的极值面积变化的示意图。AF_1 及 AF_2 代表不同反铁磁态，H_c 为自旋突转磁场，$S\uparrow$ 及 $S\downarrow$ 为从 AF_2 区 dHvA 测量得到的自旋向上及向下的极值面积

$$R_S = \cos\left[\frac{\pi r m_{ci}^*}{2m_c}\left(g_i + \frac{H_{eff}}{H}\right)\right] \tag{7-13}$$

其中 H_{eff}由交换劈裂能 $E_{ex}=\mu_B H_{eff}$定义。在铁磁系统中可获得零场下相应于向上及向下自旋态的不同费米面面积的信息。

对反铁磁序的情况，一般布里渊区的体积减小到以磁单胞为基的较小的布里渊区，或在相应的顺磁布里渊区的费米面上出现能隙。通常这些磁有序诱导的新能隙比已经存在的能隙小，因而在弱磁场下易于发生磁击穿。在此情况时，顺磁布里渊区甚至在反铁磁有序态仍有代表性。但应该利用 dHvA 振荡的磁场依赖性仔细检验。

7.3.3 声学 de Haas-van Alphen 效应

声学 dHvA 效应，即超声波的声速的量子振荡，也是研究费米面的很好的探测方法。因为用脉冲回声法测量声速，对磁场中的声速变化具有高分辨能力，故而特别给予推荐。此法为一检测 dHvA 振荡的新技术，特在此详细地给予介绍(Heil 等，1984；Goto 等，1989)。

• p. 565 •

图 7-6 给出了基于相位比较方法的测量声速的超声装置方框图。合成信号发生器的正弦波被分为两路，即超声驱动信号及相检波的参考信号。参考信号和第 n 个脉冲回波信号，$\Phi_n=2\pi(2n-1)lf/v$，的相差被相检波器转变为直流信号。这里 $(2n-1)l$ 为对第 n 个回波的等效样品长度，f 为在 10MHz 至 1GHz 频率范围中信号发生器的声波频率，v 为声速。在图 7-6 的装置中相检波器的直流信号作为返馈输入到信号发生器以使相差保持恒定值。作为磁场强度函数的声速的相对变化与频率的变化相应，这是因为满足了 $\Delta f/f=\Delta v/v$ 的关系。由于超声的波矢保持常数，此测量的条件为常 k 方法。即使不用磁场调制

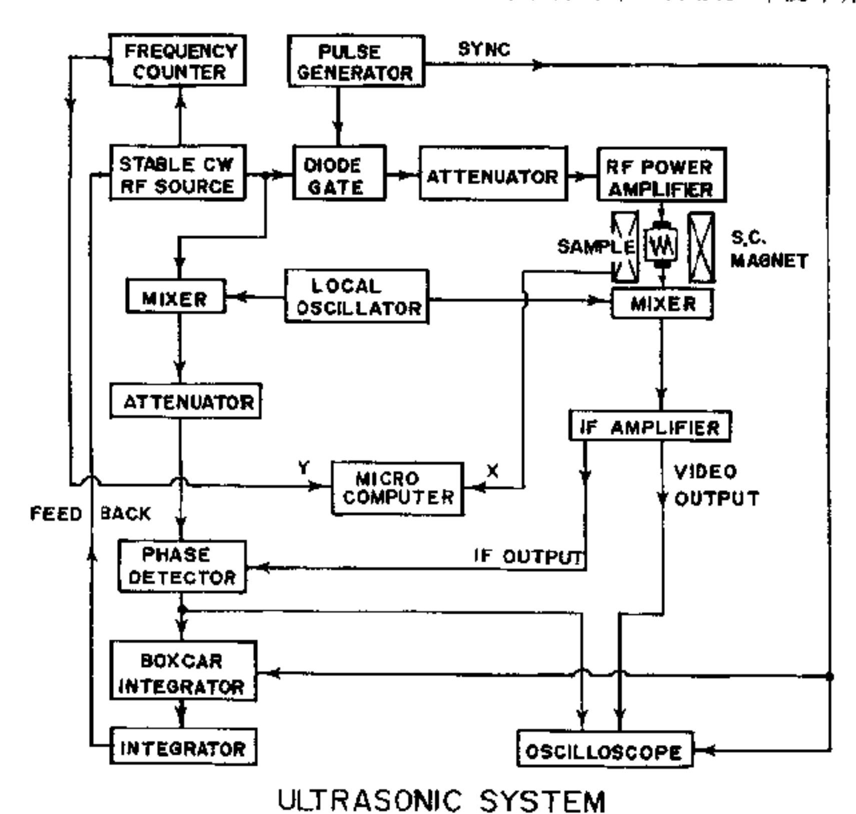


图 7-6　基于相位比较方法的声速测量的方框图(Goto 等，1989)。磁场中声速度变化的高分辨率使之能观测到声学 dHvA 效应

时，仍可以优于 10^{-7}的分辨率来检测磁场中的声速相对变化。图 7-7 给出 YCu_2 中纵向 C_{11}模的声学 dHvA 振荡的典型例子(Settai 等，1991)。

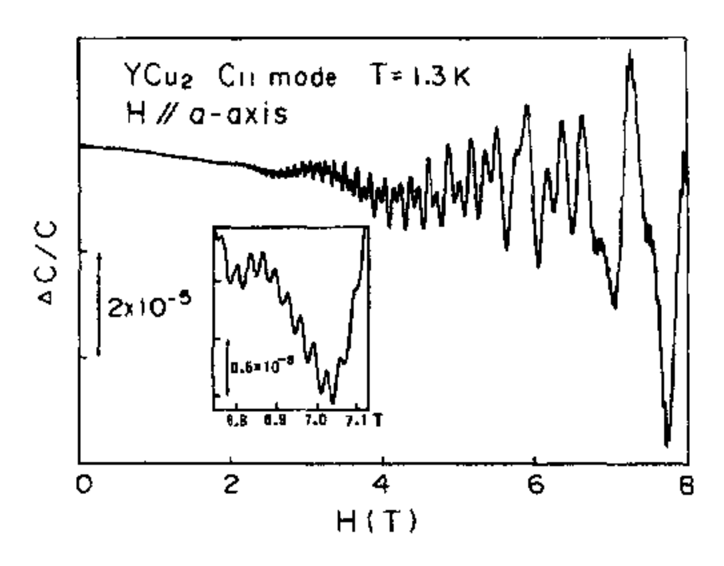


图 7-7 YCu_2 中的纵向 C_{11}模的声 dHvA 振荡(Settai 等，1991)，插图中给出振荡曲线一段的放大图

实践中具有大机电耦合系数的 $LiNbO_3$ 压电换能器比传统的石英换能器提高了 S/N 比。对高达 1GHz 的高频超声实验建议使用 ZnO 压电半导体薄膜或高分子 PVDF (polyvininilidene fluoride)作为超声换能器。在稀释制冷器中测量重费米子化合物的声 dHvA 效应时，采用高效换能器是重要的，因应保持产生极小的热能。在实际测量中已实现了小于 0.1μW 的小输入功率。

晶体的弹性劲度常数定义为$C=\rho v^2$，这里ρ代表物质密度而v为声速。在立方晶体中弹性常数 C_{11}相应于沿[100]方向传播的纵向声波。从沿[110]传播及[1$\bar{1}$0]极化的横声波可得到$(C_{11}-C_{12})/2$ 模式。C_{44}也相关于沿[001]传播和[010]极化的横模式。方便的关系是$(C_{11}-C_{12})/2$ 及 C_{44}横模分别相关于 Γ_3 对称的纯对称弹性应变 $\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}$及 Γ_5 对称的$(\epsilon_{yz},\epsilon_{zx},\epsilon_{xy})$。$C_{11}$模为与应变$(2\epsilon_{zz}-\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})/\sqrt{3}$相关的$(C_{11}-C_{12})/2$ 模及与 Γ_1 对称的应变 $\epsilon_B=\epsilon_{xx}+\epsilon_{yy}+\epsilon_{zz}$相关的体模 $C_B=(C_{11}+2C_{12})/3$ 的组合。

当 f 电子被局域原子态很好地描述时，可用 f 电子系的四极场给出声波与 f 电子系间的相互作用，因而此效应可由 f 电子系的四极磁化率表示。唯象的 Lifshitz-Kosevich 公式可适用于正常传导电子。对重费米子系统没有可靠的理论来处理，但如费米液体模型适用时，Lifshitz-Kosevich 公式似亦适用。设极值截面积 S_i 为声波产生的弹性应变的函数，则可得到弹性常数的振荡部分为

$$C_\Gamma^{osc}=\sum_i\left(\frac{e}{c\hbar}\right)^{3/2}\frac{2^{1/2}e\hbar H^{1/2}}{\pi^{5/2}m_{ci}^*c}\left|\frac{\partial^2S_i}{\partial k_H^2}\right|^{-1/2}R_TR_DR_S\left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial\epsilon_\Gamma}\right)^2\cos\left(\frac{2\pi F_i}{H}+\beta_i\right)+\frac{H}{2\pi}\left(\frac{\partial^2F_i}{\partial\epsilon_\Gamma^2}\right)\sin\left(\frac{2\pi F_i}{H}+\beta_i\right)\right]\tag{7-14}$$

· p. 567 ·

这里略去了高次谐波，R_T,R_D 及 R_S 的定义见前节。在式(7-14)中有两个振荡项，有似于局域 4f 电子系的居里和 van Vleck 两项应变极化率。第一项正比于面积 F_i 对 ϵ_Γ 的一次导

数，通常是占主导地位的振荡项。应注意，$F_i=\hbar S_i/2\pi e$ 为面积，可转化为场强而 $F_i/H=n_i$ 为极值面积中的 Landau 能级数。因此，粗糙地说，式(7-14)中第一和第二项之比为 n_i 的量级。对小的 S_i 值此比值较小，也随磁场增加而变小。再者，由于特殊的 ϵ_F 的对称性，一次导数 $\partial F_i/\partial\epsilon_\Gamma$ 常会消失。这时二次导数就成为主项。详细的处理在讨论 LaB_6 的章节中给出，其中声 dHvA 测量起了重要作用。

在适当的轨道中转动的能带电子的能量随声波诱导的弹性应变面移动。因此，此过程本质上与电子-声子耦合常数相关。由于弹性常数的声 dHvA 振荡是在不用场调制的条件下作为磁场函数来测量的，因此易于确定振荡振幅的绝对值。实际上采用快傅里叶变换(FTT)从振荡获得 dHvA 频率及其振幅。振荡的温度和磁场的依赖关系可提供样品的有效质量 m_c^* 及 Dingle 温度 T_D。我们从有效质量 m_c^* 知道了减小因子 R_T，又从 T_D 知道了 R_D，因而可导出相当轨道的形变势。

许多重费米子化合物以极大的电子 Grüneisen 常数 $\Omega_g=100$(Lüthi 及 Yoshizawa，1987)为特征，与之对比，正常金属 Cu 的 $\Omega_g=1$。这样大的 Grüneisen 参数来自对重费米子态窄能带的应变调制效应。这种耦合机制与热膨胀，弹性常数和超声衰减中的各种反常行为相关。对声学 dHvA 效应振幅的观察可弄清大 Grüneisen 耦合参数的细节。

7.3.4 样品制备

获得可用的大单晶体(共溶及包晶化合物)最常用的技术有(1)射频悬浮区溶技术，(2)射频水平区熔技术，(3)Czochralski 拉晶方法及(4)Bridgman 技术。Abell(1989)的评述给出了很有用的生长单晶的详细介绍。

第一种方法曾用于长生高纯 RB_6 单晶(Tanaka 等，1975)。由于高熔点(约 2400℃)及高活泼性没有坩埚可以支持熔化的 RB_6。故采用射频悬浮区熔技术，在约 15—30kg/cm^2 的高压氩气氛下以防止 RB_6 的蒸发和分解，制备出 RB_6 单晶体。用发射光谱定性分析了杂质。在初始原材料中的杂质 Co，Si，Mn，Cr，Fe，Mo，Ti，Zr 及 Ni 中只有 Si，Mn 及 Fe 在通过悬浮区域一次的晶体中被检测到。在通过三次的晶体中发射光谱未检测到杂质。相应地，单次通过的单晶的乘余电阻比 $\rho_{RT}/\rho_{4.2K}$ 约为 20，而三次通过的晶体为 200—450。单晶体的典型尺寸为直径 7mm，长度 60mm。

• p. 568 •

水平区域熔化技术曾用于长生 UPt_3 及 $CeRu_2Si_2$ 单晶，在 10^{-9}—10^{-10}torr 的超高真空在水冷铜坩埚中用射频加热对化合物棒进行区熔制备(Lonzarich，1988)。此法达到的温度在 2000℃以下。UPt_3 的 $\rho_{RT}/\rho_{1.2K}$ 比高于 400。从铸体最纯的部分切割出的单晶有 0.5mm 厚，直径为 3.0mm。此法亦用于获得过渡金属的金属间化合物 Ni_3Ga 和 MnSi 的单晶体。

第三种方法采用钨坩埚或水冷铜坩埚。前者在加压的氩或氦气氛下用于生长大多数稀土化合物单晶，如 RIn_3，RAl_2，RCu_2，RGa_2，RGu_6 及 RCu_5(Ōnuki 等，1984)。这些化合物的剩余电阻约为 0.5μΩ • cm 或更小，而 $CeSn_3$ 为 0.1μΩ • cm(Umehara 等，1990)。典型的样品通常直径为 7 -10mm 而长度为 100mm。此外，对用此法生长的 CeNi 和 LaNi 单晶棒在 10^{-9}—10^{-10}Torr 的压强下用固态电输运法进行了纯化(Maezawa 等，1989)。CeNi 及 LaNi 的剩余电阻分别降低到 0.2—0.1μΩ • cm。而在后一种坩埚中最常使用所谓“三弧”

Czochralski 拉晶法(Menovsky 及 Franse,1983)。虽然作为仔晶杆的钨棒插入到高于2000℃的熔体中,但原则上并无温度上限。此法适用于高度活泼的 3d,4f 及 5f 金属间化合物,例如 UPt_3,URu_2Si_2,UB_{12}及 Ho_2Co_{17},他们在熔点的蒸气压相当低。由于在熔体中有大的温度梯度和不均匀的加热状态,用"三弧"法生长的晶体的质量相对较低。

最后一种方法,Bridgman 技术,用于具有高蒸气压的稀土化合物(Spirlet 及 Vogt,1982)。封闭于 W 或 Mo 容器中的起始材料通过大的温度梯度。此法曾用于生长 CeSb 及 CeBi 单晶,其熔点为 2400℃(Kitazawa 等,1983)。

还有其他几个方法,如电子束熔化技术,用于获得 UIr_3 及 URh_3(ArKo 等,1975)。在 Bi 熔剂中的助熔剂生长,曾用于 UGe_3(Arko 及 Koelling,1978)及碘蒸气输运曾用于制备 U_3As_4 及 U_3P_4(Henkie 及 Markowski,1977)。

7.4 实验结果及其与能带计算的比较

7.4.1 过渡金属间化合物,3d 系

对单原子金属如过渡金属 Fe 及稀土金属 Gd 的 dHvA 测量在 60 年代已进行,这是因为从纯金属生长单晶体并非十分困难。但生长金属间化合物好的单晶非常困难。这里精确控制化学成分是一个微妙而困难的问题。第一个磁性化合物的 dHvA 效应是由 Hirahara 小组对 MnP 测量的,这是在对此材料研究多年后进行的(Ohbayashi 等,1976)。

· p. 569 ·

在最低的温度且磁场加在 b 轴时,直至 6kOe 时,MnP 呈螺旋型有序结构,然后变为扇型结构,直至 40kOe。在此磁场以上存在着简单的铁磁有序。图 7-8 示出了扇型相典型的 dHvA 振荡。沿 b 轴的诱导磁矩不表现为对磁场强度简单的线性依赖性。因此,费米面

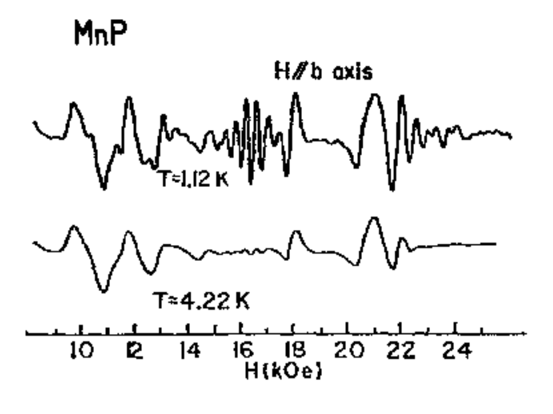


图 7-8 MnP 的扇型相的 dHvA 振荡(Ohbayashi 等,1976)

中极值面积以复杂的方式随磁感应强度或外磁场而变化。在这种情况下,通常的 B^{-1}与 dHvA 振荡的正整数 n 的关系只在磁场的小的局部区域才有意义,而这样的分析确定的有效极值面积就依赖于 B,如图 7-9 所示(Kasuya,1976)。这里被传导电子回旋运动包围的广义极值面积 $A(B)$以下面的关系量子化:

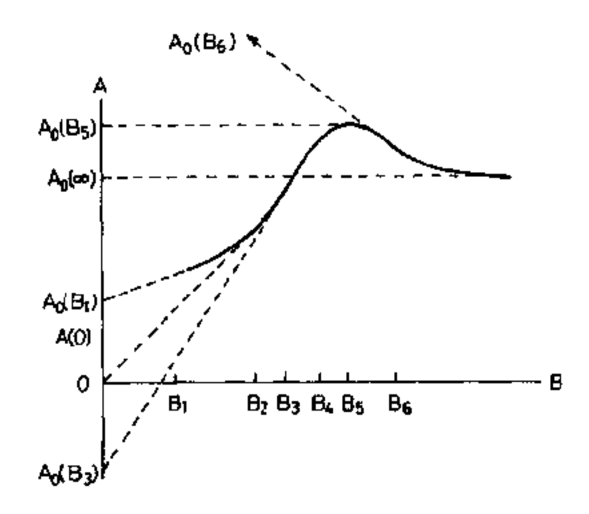


图 7-9 极值面积 $A(B)$ 与磁感应强度 B(实线)的关系。虚线表示 B_n 处的切线,$n=1$ 至 6,$A_0(B_n)$ 为由局部 dHVA 测量确定的在 B_n 处观察到的有效面积(Kasuya 等,1976)

$$\frac{A(B)}{B}=n+n_0 \tag{7-15}$$

其中 n_0 为常数。$A(B)$ 可展开为

$$A(B)=A(B_i)+A'(B_i)(B-B_i) \tag{7-16}$$

而式(7-15)可根据式(7-16)改写为

$$\frac{A(B_i)-A'(B_i)B_i}{B}=n+n_0-A'(B_i) \tag{7-17}$$

当 $A(B_i)=A'(B_i)B_i$ 时,极值面积的扩张恰等于朗道能级的移动,因而观察不到 dHvA 振荡。当 $A(B_i)>A'(B_i)B_i$ 时,可出现通常的 dHvA 振荡,随磁场的增加,朗道能级从低能侧跨过费米能级。另一方面,当 $A(B_i)<A'(B_i)B_i$ 时,极值面积随场强面增大的程度比朗道能级的增宽更快,因而极值面积中的朗道能级数随场强增大而增加。在这种情况,从 B^{-1} 与 n 的关系确定的有效极值面积由 $|A(B_i)-A'(B_i)B_i|$ 给出。在上章中讨论的反铁磁的情况即为上面讨论的一般情况中的一个简单例子。

在 MnP 中观察到复杂的 dHvA 行为表明上述情况是可能实现的。如前所述,MnP 似乎属于介子巡游与局域 3d 电子模型的边缘,在此意义上,他是一个有意义的材料。但确定其费米面需要进行更精确的实验研究。

下节将说明可用 3d 能带模型描述的三种材料的费米面性能。

7.4.1.1 Ni_3Ga 和 Ni_3Al

Ni_3Ga 和 Ni_3Al 结晶为简立方 Cu_3Au 型结构。前者为强交换增强的顺磁体,后者为一弱铁磁体,其居里温度为 41K。Ni_3Ga 和 Ni_3Al 的电子比热系数分别为 $24mJ/(K^2\cdot mol)$ 及 $26mJ/(K^2\cdot mol)$(de Dood 及 de Chatel,1973)。

图 7-10 为 Ni_3Ga 的 dHvA 频率的角度依赖性(Lonzarich,1984;Hayden 及 Lonzarich,1986),图中实线为能带计算的理论结果,注意连接数据的线只是为了有助于观看。用局域交换相关势的 LMTO 技术计算了电子能带结构。自洽计算是基于 Ni_3Ga 单胞的晶格常数

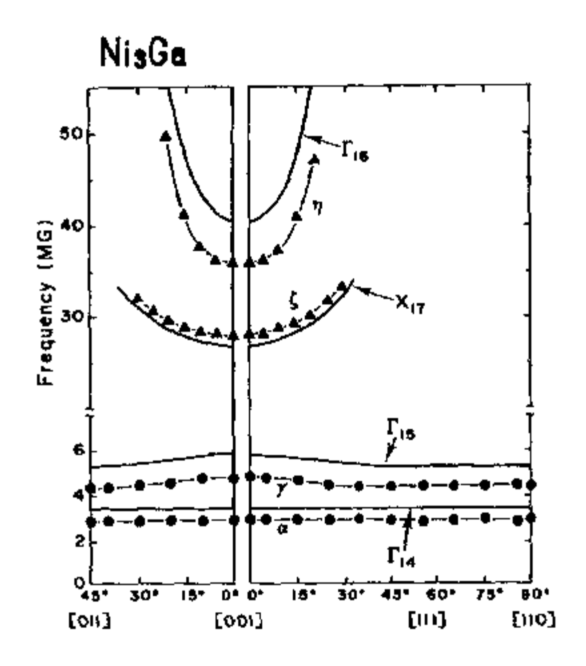


图 7-10 Ni_3Ga 的 dHvA 频率的角度依赖性(Hayden 及 Lonzarich,1986),实线为 LMTO 能带计算的理论结果,连接数据的细线为目视引导

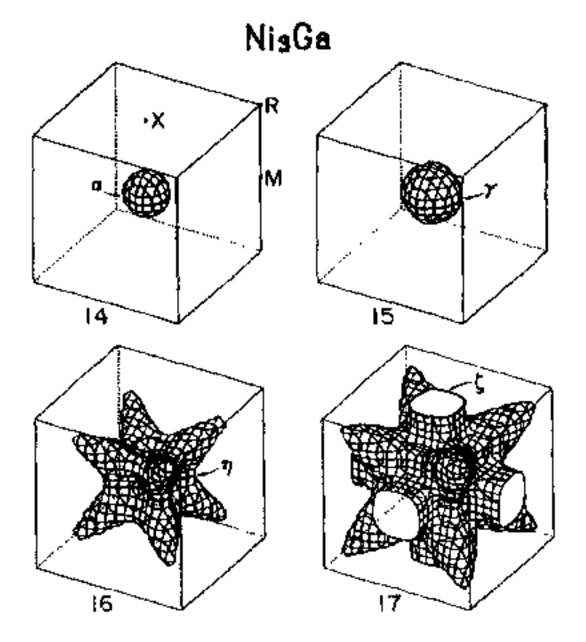


图 7-11 Ni_3Ga 的费米面(Hayden 及 Lonzarich,1986)。带 14 和 15 的球状费米面被扩大使之清晰

$a=3.575$ Å,并包含了 s,p 和 d 部分波,以及对原子球近似的修正。跨过费米能级的四个能带主要具有 d 特征,而相应的四个空穴层以 Γ 点为中心,如图 7-11 所示。

最低的两枝 α 和 γ 的质量在 $0.4m_0$ 及 $0.7m_0$ 的范围且几乎为各向同性,分别与能带 14 与 15 费米面的两个近似球形口袋一致。ζ 枝沿〈100〉具有质量 $5.5m_0$,在〈100〉附近 30° 的角度范围中被观察到,其 dHvA 频率近似地按 $1/\cos\theta$ 变化,正如圆柱状表面所期望,相

应于带 17 的 X 中心的颈。最后为 η 枝，沿〈100〉的质量为 $3.6m_0$，在围绕〈100〉约 20°的范围中被察到，其变化较 $1/\cos\theta$ 更快，如有沟槽或双曲面的表面所预期，因而将其确定为带 16 的 Γ 中心的腰。

如表 7-1 所示，测得的质量大于能带质量。质量增强因子在 1.7 至 2.6 的范围。

Ni_3Al 的费米面(Sigfusson 等，1984)在形貌上和频率上均与 Ni_3Ga 非常相似。Ni_3Al 的质量增强因子比 Ni_3Ga 略高一些，但呈现相似的各向异性。由于铁磁性交换作用 Ni_3Al 中的各个 α 枝自发地劈裂为两个相近的枝。在相当强的场 30—65kOe 下 Ni_3Ga 中也发现这种交换劈裂，说明磁场感生交换劈裂的非线性。

表 7-1 Ni_3Ga 和 MnSi 的每个轨道的质量增强因子 m_c^*/m_b 及 γ/γ_b

	m_c^*/m_b				γ/γ_b
Ni_3Ga	α 1.9	γ 1.7	ζ 2.6	η 1.8	1.6
MnSi	α 4.8	η 3.3	μ 4.8		5.4

7.4.1.2 MnSi

MnSi 在 30K 以下发生磁有序，在零场下成为螺旋结构，而在 6.2kOe 的磁场下变为具有 $0.4\mu_B$/Mn 的不饱和磁矩的铁磁状态。有大的电子比热系数 36mJ/(K^2 · mol) (Fawcett 等，1970)。

在局域密度近似的框架内采用标准 LMTO 法进行了能带计算(Taillefer 等，1986)。自洽的自旋极化计算预言有稳定的磁矩，数值为 $0.25\mu_B$/Mn，与测量值相当一致。在费米面附近的能带主要包含了铁磁状态锰的很平坦的 10 个 3d 带。

图 7-12 给出了铁磁区域 dHvA 振荡的典型的傅里叶谱。仅在〈100〉磁场方向采集数据。检测到 15 枝(Taillefer 等，1986)。与图 7-13 中的能带计算比较，确认了三个强枝 α，η 及 μ，分别相应于以 $\Gamma(\Gamma_{22})$ 为中心的小电子口袋，以 $X(X_{21})$ 为中心的空穴颈和以 $M(M_{21})$ 为中心的大的电子环。检测大的到回旋质量，从 $2.4m_0$ 直至 $18m_0$。平均质量增强因子约为 5，与比热线性系数的增强因子 5.4 可以比拟。

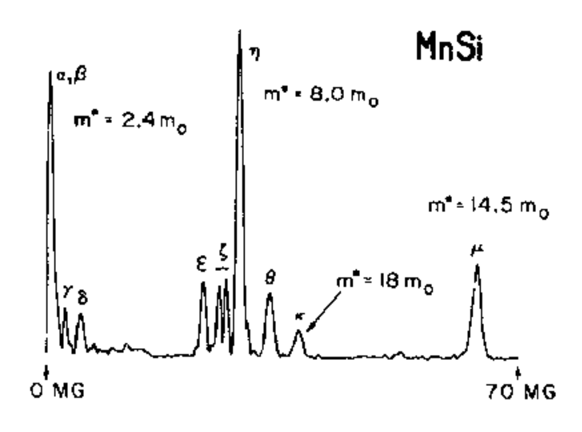


图 7-12 MnSi 在 0.35K 的 dHvA 振荡的 FFT 谱。磁场方向为〈100〉，磁场范围从 102.8kOe 至 124.8kOe(Taillefer 等，1986)

对另一种硅化物 $CoSi_2$ 的 dHvA 测量(Newcombe 及 Lonzarich，1988)和能带计算

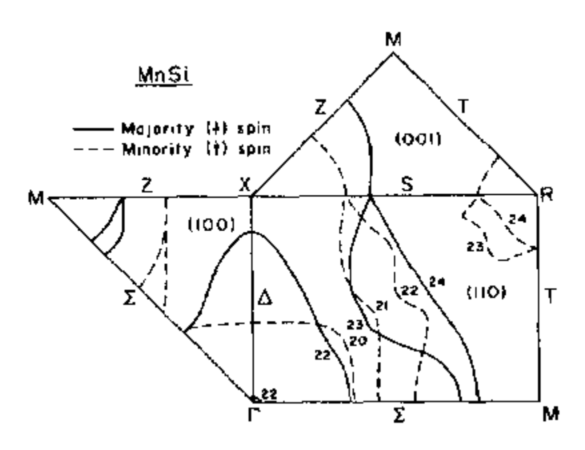


图 7-13 能带计算所预言的高对称平面中 MnSi 的复数(↑)和少数(↓)自旋的费米面的截面(Taillefer 等,1986)

(Mattheiss 及 Hamann,1988)亦有报道。三个具有 s 及 p 特征的能带跨过费米能级,引起中心位于 f.c.c. 布里渊区的 Γ 点的三个空穴费米面。因而回旋质量小,从 $0.78m_0$ 至 $2.47m_0$。

表 7-1 中总结了 Ni_3Ga 和 MnSi 的各个轨道的质量增强因子 m_c^*/m_b 及 γ/γ_b。虽然 3d 化合物的 γ 值相当大,但通常的 3d 带模型在描述费米面的形貌方面似适用于本节报道的所有材料。

7.4.2 稀土金属间化合物,4f 系

对稀土化合物也难以生长化学正分控制良好的高质量单晶。dHvA 实验首先是对 $CeSn_3$(Johanson 等,1981)和 CeSb(Kitazawa 等,1983)进行的。此后样品制备技术有了巨大进展,对许多材料进行了 dHvA 测量,讨论如下。

由于可获得 f 电子行为的系统性了解,对从 La 到 Yb 的稀土化合物系列进行研究是有意义的。f 电子的出现通过以下机理改变了传导电子的费米面:与传导电子杂化,f 电子对等效晶场势的贡献,使布里渊区改变为新的磁性布里渊区或当 f 磁矩有序化时在顺磁布里渊区中形成磁性能隙。特别是在 Ce 化合物中,前二机制可以既影响费米面形貌又影响回旋质量。当前用于处理 4f 态所熟知的模型为 4f 局域原子模型或 4f 能带模型。第三个效应发生在,例如,反铁磁有序近藤点阵物质中,如 CeSb,CeBi,$CeIn_3$,$CeAl_2$,CeB_6 及 $CeCu_2$。注意,还有非磁近藤点阵物质,如 $CeCu_6$,$CeRu_2Si_2$,CeNi 和 $CeSn_3$。

这些反铁磁近藤点阵物质及非磁物质 $CeCu_6$ 和 $CeRu_2Si_2$ 在临界场 H_c 表现出赝磁转变,在 H_c 之上交换作用胜于近藤效应。于是系统转变为铁磁状态。在这种铁磁相中布里渊区与原来顺磁的布里渊区相同。通常,4f 电子系的磁有序相关的能隙足够小,甚至当磁场不很强时,作回旋运动的电子可隧穿通过这些能隙而沿顺磁费米面的轨道运动。但这点必须仔细验证。

表 7-2 给出了本节讨论的 Ce 化合物与费米面性能有关的基本性能。

表 7-2 不同晶体结构的 Ce 化合物的典型性能。耐尔温度 T_N，居里温度 T_c，四极有序温度 T_Q，超导转变温度 T_0，电子比热系数 γ 和磨磁转变场 H_c

物质	晶体结构	T_N(K)	T_C(K)	γ(mJ/K²·mol)	H_c(kOe)
CeSb	立方	16.2		20	38
$CeIn_3$	立方	10.2		130	150
$CeAl_2$	立方	3.8		135	53
CeB_6	立方	2.3(T_Q=3.2K)		220	15
$CeCu_2$	正交	3.4		82	18
$CeGa_2$	六角	11.4	8.2		
$CeCu_6$	正交			1600	20
$CeCu_2Si_2$	四角	0.7(T_0=0.7K)		1000	70
$CeRu_2Si_2$	四角			350	80
CeNi	正交			65—85	
$CeSn_3$	立方			53	

7.4.2.1 RX(一磷族元素化合物)

由于各种反常的磁性和输运性能，NaCl 晶体结构的稀土一磷族元素化合物(monopnictide)Rx，特别是 CeX 化合物引起特殊的兴趣，其中 X 为 N，P，As，Sb 及 Bi。作为参考化合物 LaX，没有被占据的 4f 电子，预期是具有少的相同数目的电子与空穴的半金属。除 CeN 外也观察到 CeX 的相似的半金属特征。然而，这些化合物为低温下有反常磁性的近藤点阵物质。虽然 CeBi 及 CeSb 的载流子数小，仍有强的 Kondo 效应及大的 γ 值，约 20mJ/(K²·mol)。

图 7-14 示出了 LaSb 的极值截面的角度依赖性(Kitazawa 等，1983；Kasuya 等，1987)。

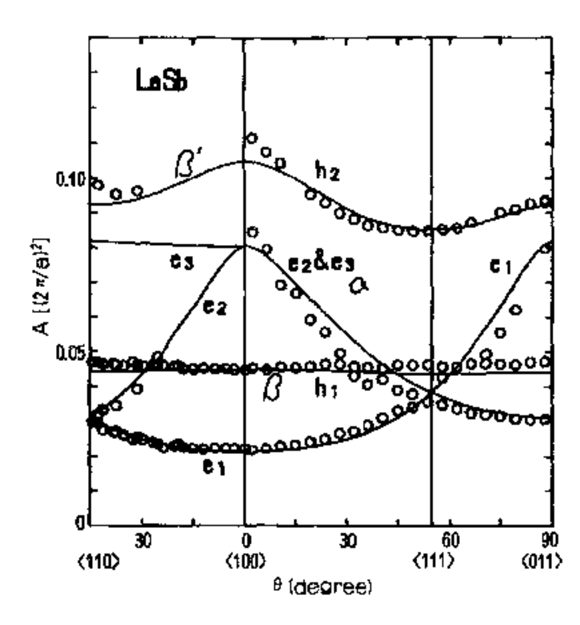


图 7-14 LaSb 中费米面的极值截面(Kitazawa 等，1983)[实线代表计算结果(Hasegawa，1985)]

图中实线为用局域密度近似进行的相对论 APW 能带计算的结果(Hasegawa,1985)。以后,Sakai 等(Sakai 等,1985;Kasuya 等,1987)进行了更仔细的 LMTO 能带计算并可与实验结果相符很好,其中 5d 带相对于 Sb-p 价带向上移动以使 Sb-p 价带与 La-5d 导带达到合适的重叠。4f 带也向上移动以使之与 BIS 实验一致。注意,局域密度泛函势不能很好地与带隙及 4f 能级位置配合,因此必须对其调节以符合实验结果。

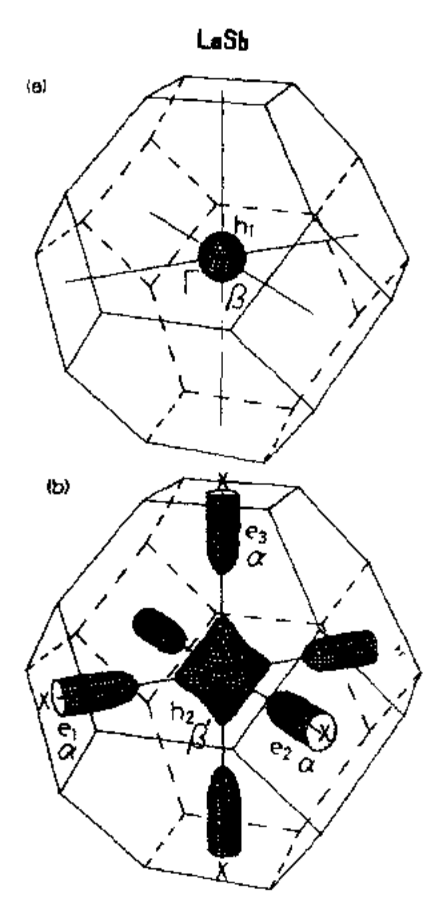


图 7-15 LaSb 的费米面(Hasegawa,1985)。(a)以 Γ 为中心的带 2 空穴费米面;(b)以 Γ 为中心的带 3 空穴费米面和以 X 为中心的带 4 的三个电子费米面

费米面包含了三种分层示于图 7-15。能带 2 形成一个小的近于球形的空穴费米面,以 Γ 点为中心,以 β 或 h_1 表示。能带 3 形成一个较能带 2 大的小空穴费米面,以 Γ 点为中心,以 β′ 或 b_2 表示。它在〈100〉方向稍伸长。另一方面,能带 4 包含了三个等同的,近于椭球形的电子费米面,以 X 点为中心,用 α 或 e_i($i=1$,2,3)表示。

因而 LaSb 为半金属。即 Sb-p 特征为主导的价带顶位于 Γ 点,其中有 J=3/2 自旋-轨道耦合的四重态 Γ_8。基本上具有 La-5d 特征的导带底位于 X 点。能带相互略有重叠。窄的 f 带位于费米能级以上几个 eV,因而混入价带的 f 态不多。可假定回旋质量小,但这点尚未能用实验确定。

LaBi 亦为半金属。费米面与 LaSb 十分相似。回旋质量在 $0.18m_0$ 至 $0.6m_0$ 的范围。LaSb 及 LaBi 的实验电子比热系数分别为 0.80 及 0.95mJ/(K^2 · mol)。这与计算值相符,分别为 0.50 和 0.58mJ/(K^2 · mol)(Hasegawa,1985;Sakai 等,1987)。

• p. 575 •

CeSb 和 CeBi 表现出反常的大磁各向异性和非常复杂称为魔鬼楼梯的反铁磁相图(Rossat-Mignod 等,1985),属于具有小载流子浓度的近藤点阵系统。虽然顺磁相立方 Γ_7 态为基态,有序相的各向异性很强。有序相表现为类 Ising 特征,在(001)或 z 平面中的铁磁有序,面 $J_z=5/2$ 近于满的磁矩则沿[001]或 z-轴取向面具有 Γ_8 特征。在 CeSb 中的非磁平面被认为主要是 Γ_7 近藤点阵引起,夹在磁性平面之间。这些有趣的性能用 p-f 混合模型给予了解释(Takahashi 及 Kasuya,1985)。由于在 Γ 点 4f(Γ_8)和 Sb-p(Γ_8)态之间的强 p-f 混合,在低温铁磁态的 4f(Γ_8)变得比 4f(Γ_7)态更稳定。由于费米能小,非线性效应使这个特征强烈地增强。这里,4f(Γ_7)态与 Ce5d 导带电子的混合颇为微弱。

强的 p-f 混合效应非常清楚而强烈地出现在 CeX 的光发射谱,表现为 4f 态的两个峰结构(Hillebrecht 等,1985)。Takeshige 等(Takeshige 等,1985a 和 b)用 p-f 混合的多体键与反键峰给予了理论解释,其中除能带计算的信息外未用任何可调参量。

图 7-16 给出了 CeSb 铁磁相(F)的极值截面面积的角度依赖性(Kitazawa 等,1983;

Kasuya 等，1988，Aoki 等，1985)。实线为能带计算的结果。铁磁态 CeSb 的能带结构由 Sakai 等进行了计算(Sakai 等，1985；Kasuya 等，1987)，采用了与 LaSb 相同的参量，令 $J_z=5/2$ 的 4f 态位于费米能之下 1eV，以使与上述光发射谱相符，计算中无可调参量。计算结果与实验数据的相符惊人地好。由于铁磁有序，四重空穴带劈裂为四个不同的空穴带，β_1，β_2，β_3 和 β_4。另一方面，X 点的电子带被 5d-4f 原子内交换作用所劈裂。由于强的各向异性交换作用，在 α 枝有这样强的交换劈裂以至只有自旋向下的状态被占据。另一方面，在 γ 枝的交换劈裂不是那样大，因而向上及向下的自旋带均被占据。注意，γ 枝的交换劈裂的计算与实验的相符是好的。

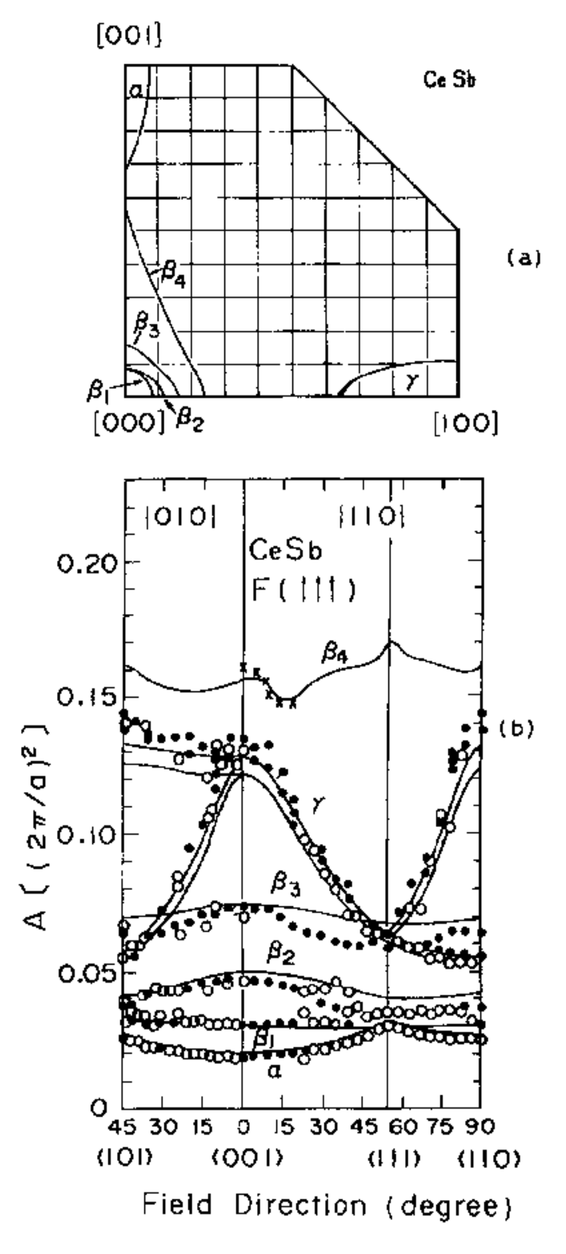


图 7-16 (a)CeSb 铁磁相费米面的计算截面面积；(b)CeSb 铁磁相极值截面面积的角度依赖性(Kitazawa 等，Kasuya 等，1988，1983；Aoki 等，1985)[实线为计算结果(Kasuya 等，1987)]

· p. 576 ·

从以上叙述可清楚看到，β_4 枝为最重要的具有 p-f 混合的能带。然而在早期的实验中未观察到 β_4 枝。这个事实使一些研究者怀疑强 p-f 混合模型而采用弱 p-f 混合模型(Norman 及 Koelling，1986)。以后，仔细的声 dHvA 测量与分析观察到了 β_4 枝，且在数值与色散两方向都与上述能带计算预期的结果很好地相符。

一般地说，用通常的磁化率-dHvA 实验检测 β_4 枝可能是困难的，这是因为具有大质量大的 β_4 枝的 FFT 谱的小振幅被具有小质量的其他枝高次谐波的巨大振幅所掩盖。故观察 β_4 枝的困难起因于其大的质量。如前所述，CeSb 的 γ 值的质量增强很大，大于 20。但除 β_4 枝外，回旋质量并非那样大。其值在 $0.3m_0$ 至 $0.9m_0$ 的范围。它们的质量增强因子为 2 或 3(Kitazawa 等，1988；Aoki 等，1985)。所以，β_4 枝的质量应该是很大的，遗憾的是，尚未被上述实验明确地确定。β_4 枝的声 dHvA 测量只曾在小的角度范围中进行过，如图 7-16 所示。需要有更详细的实验。应注意 CeSb 的横向磁电阻的数值很大，在 10T 甚至在 1.5K 时数值大于 70，但用 dHvA 实验只有在 0.1K 以下才能观察到 β_4 枝。这个矛盾来自这样的事实：在磁电阻的散射机制中 Dingle 温度 T_D 很重要。而在 dHvA 实验中测量温度 T 和 T_D 的数值两者都很重要。

在 LaSb 及 CeSb 得到的重要物理结果可总结如下。为进行能带计算，必须移动 5d 和 4f 能级以与能隙配合或使价带与导带重叠，亦与 PES 和 BIS 实验结果符合。这样得到的能带计算结果可与费米面的实验结果很好地相符，甚至对大质量增强的重费米子态亦如此。CeSb 的大质量增强至少是定性地也被通常的电子-磁振子相互作用所解释。作为定量的解释，需要有关磁振子更多的信息，后者尚未被中子散射完整地检测。实际上 CeSb 是一个很好的补偿半金属，这已为 dHvA 实验以及横向磁电阻所证实，这说明 4f 带没有横跨费米能级。

· p. 577 ·

其次将简短地介绍其他 RX 化合物的 dHvA 测量。Kasuya 等(1987)进行了 CeBi 的 dHvA 测量。结果并不完整，但观察到的 α，β_1 和 β_2 枝与能带计算符合得很好，也对 SmSb 进行了 dHvA 测量。获得的费米面相似于 LaSb。对 CeAs 检测了 Schubnikov-de Haas 振荡。一个良好的正分 CeAs 样品的载流子数目比 CeSb 小一个量级。与 CeSb 比较，生长优良质量的 CeAs 单晶体要困难的多。对 YbP 及 YbAs 也进行了 dHvA 测量。其是与磁起伏强烈竞争的近藤点阵系统，在此意义上其是很有趣的材料。在约 0.6K 的低温其发生反铁磁有序。而耐尔温度以上及以下均观察到 dHvA 信号，dHvA 频率没有变化，但在耐尔温度之下 dHvA 振幅突然减小，这被认为是由于磁击穿效应所致(Suzuki，1990)。

由于 Ce 化合物比 La 化合物多一个电子，许多理论工作者相信根据 Luttinger 原理费米面 Ce 化合物中的重费米子系的费米面应建立在 4f 带模型的基础上。但如上所述，对 RX 近藤点阵化合物并非如此。dHvA 实验说明，Ce 化合物的费米面几乎与相应的 La 化合物相同，且他们的顺磁态及反铁磁态的费米面没有差异。

7.4.2.2 RB_6

稀土六角硼化物 RB_6 结晶为立方(CaB_6 型)结构，它具有 CsCl 型 R 原子的排列和 B_6 八面体。LaB_6 为作为参考的无 f 电子化合物。CeB_6 为典型的近藤点阵化合物，有两个磁有

序转变，其四极有序温度 $T_Q=3.2K$，耐尔温度 $T_N=2.3K$(Effantin 等，1985；Komatsubara 等，1983)。PrB_6($T_N=7.0K$)及 NdB_6($T_N=7.89K$)为具有磁有序的典型局域 4f 系统。

(a)LaB_6

对 LaB_6 的 dHvA 效应测量(Arko 等，1976；Ishizawa 等，1977，1980)示于图 7-17，图上显示出，费米面包含了一组中心位于 X 点的三个等同的近似为球状的椭球体，且通过颈部相连。计算的能带结构(Hasegawa 及 Yanase，1977)示于图 7-18(a)，它很好地解释了费米面的形貌性能。其特征为被占据的宽 B-sp 成键带和未被占据的 B-sp 反键带。在成键与反键带之间的能隙附近存在着与此反键带强烈混合的 La-d(e_g)带，且每 mol 一个电子占据此导带，导致了 La-d 的特征。在此意义上，材料为单价金属且每个椭球形费米面的体积被严格地确定。

• p. 578 •

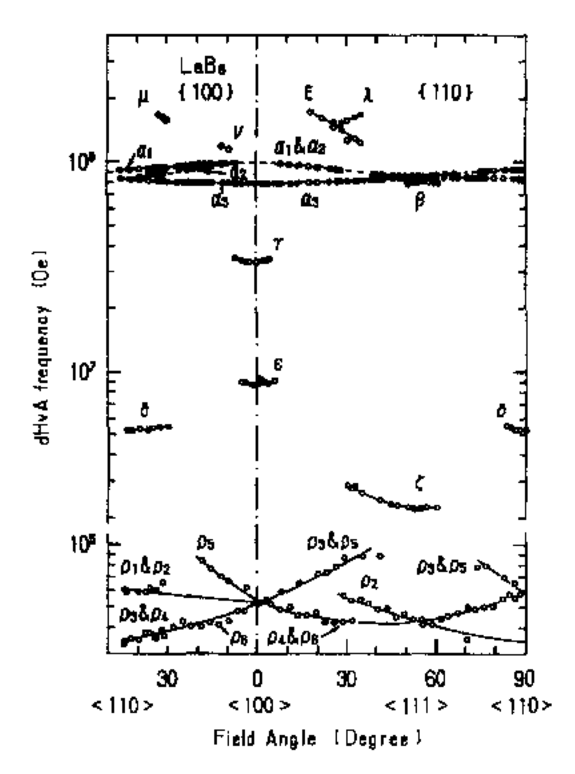


图 7-17 CaB_6 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ishizawa 等，1977；1980)(连接数据的实线和虚线为导视线)

但在上述 dHvA 测量中未检测到颈轨道。后来，转矩法检测到了图 7-17 中的 ρ_1 枝(Ishizawa 等，1980)并认为来自颈部，这是因为 ρ_1 的角度依赖性与颈的形貌相符。然而此颈状的费米面细小面宁可说是圆柱状，与建立在椭球 α_i 枝未观察到的区域的短而粗的颈不一致。这个难题后来被 Suzuki 等(1988)改进的超声 dHvA 测量和 Harima 等(1988)仔细的能带计算的结合所解决。证明了 ρ_1 枝不是由于颈而是来自小而扁平的电子口袋。所进行的新的计算中将未被占据的 4f 能级向上移动 0.10Ry。这个移动基于与前述 LaSb 和 CeSb 相同的理由且使新的能带稍微跨过费米能。在图 7-18(b)示出 12 个袋状费米面。由于在极值颈部轨道附近截面的迅速变化，意味着有大的曲率因子，实验上未检测到颈部轨道。这个问题可用声 dHvA 测量更好地研究，因为此法不用调制场故而能以高得多的精确

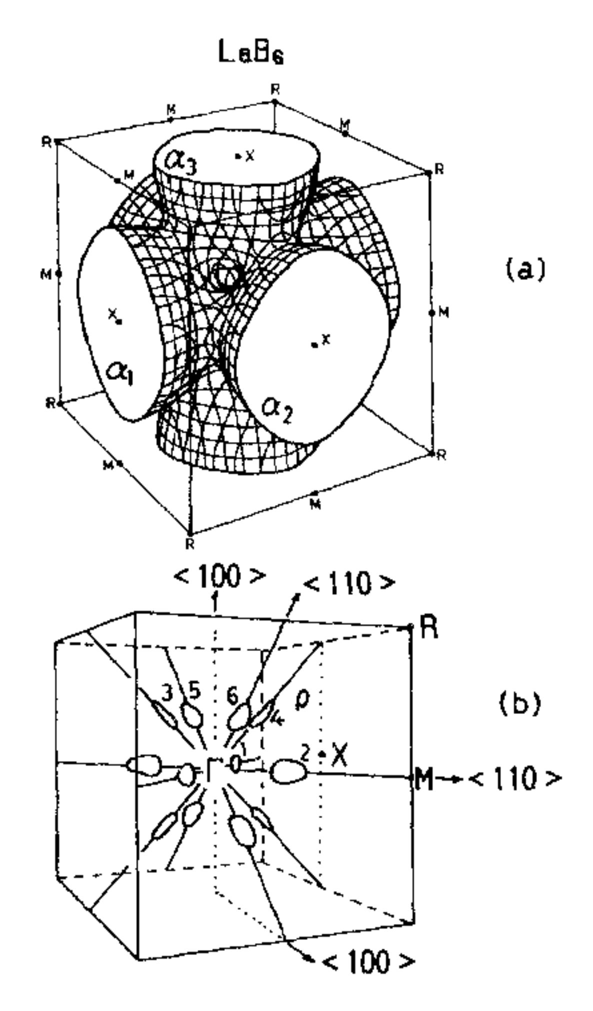


图 7-18 (a)三个主要的多重连接的椭球费米面(Hasegawa 及 Yanase, 1977)及(b)LaB_6 的 12 个袋状费米面(Harima 等, 1988)(为便于目视袋状费米面被放大)

度测量振荡的绝对强度。

• p. 579 •

图 7-19 示出了 ρ_4 枝的截面面积与声 dHvA 振幅的角度依赖关系(Suzuki 等, 1988; Ishizawa 等, 1980)。图中用实心圆点和空心圆圈分别表示 C_{44}模的转矩测量和声学测量的实验结果。图 7-19(a)中的实线为电子口袋费米面的能带计算结果(Harima 等, 1988), 与实验结果符合良好。用声学 C_{44}模在$(1\bar{1}0)$平面完全观察到 ρ_3 和 ρ_5 枝是封闭口袋费米面存在的明证, 面与过去的长颈模型矛盾。在图 7-19(b)中示出的振幅也有良好的普遍一致。注意, 沿对称轴实验观察到的振幅为两枝之和。前述高次谐波效应的重要性也是明显的。

口袋费米面的 C_{44}模的声学强度依赖于 $S^{-1/2}$。另一方面, 转矩法以不同形式探测 S, 即通过幅值按 $S^{-5/2}(\partial S/\partial\theta)$, 其中 θ 表示磁场相对于对称轴的方向。因而对于小费米面, 后者的振幅比声学方法变得十分弱。由于小于 10^5Oe 的 dHvA 频率用通常的磁化率 dHvA 法不能检测到, 故对于费米面的小部分, 声学 dHvA 技术是十分有力的手段。

然而, LaB_6 的研究导致了以下重要的教训。首先, 应该仔细验证强度与角度的关系, 以确定费米面的哪部分未被观察到。否则可能得到完全不同的费米面形貌。其次, 应仔细

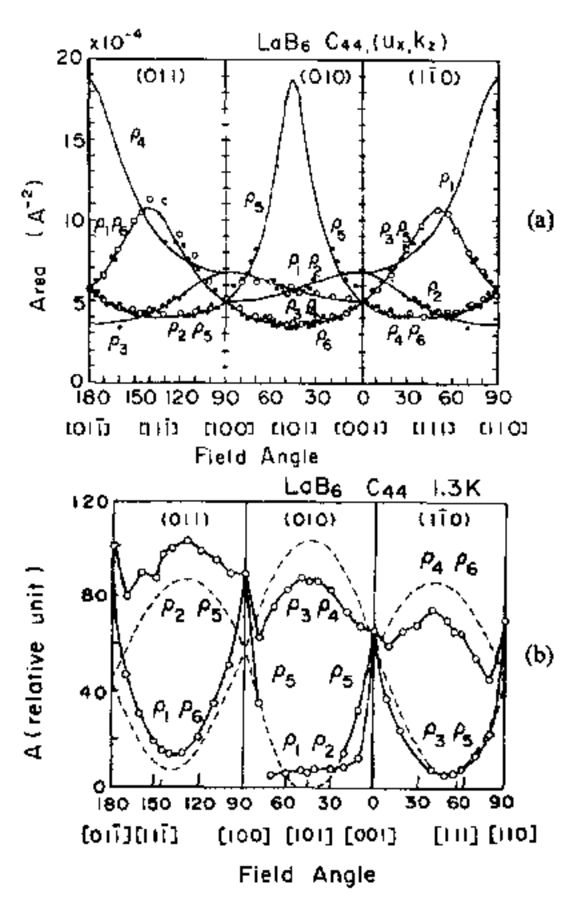


图 7-19 (a)用横向 C_{44}模(空心圆)及转矩法(实心圆)确定的 ρ_i 枝截面积的角度依赖性(Suzuki 等,1988;Ishizawa 等,1980)。以下关系成立:F(Oe)=1.047×10⁸S(A⁻²)。实线为能带计算结果(Harima 等,1988);(b)ρ_i 枝的声学 dHvA 振幅的角度依赖关系。点线为能带计算结果

选定 4f 能级的位置,因 c-f 混合并非很弱且可引起对费米面形貌的重要影响。

(b)CeB_6 和 PrB_6

• p. 580 •

在 CeB_6(Ōnuki 等,1989b;Joss 等,1987 及 1989;Goto 等,1988a;Suzuki 等,1987a;van Deursen 等,1985)和 PrB_6(Ōnuki 等,1985b,1989d;van Deursen 等,1985)中得到了相似的费米面形貌,分别示于图 7-20 及 7-21。从〈100〉方向的 α_i 枝的数值判断,CeB_6 中的主要费米面比 LaB_6 和 PrB_6 更加球形。椭球状费米面的最大和最小面积之比约为 CeB_6:1.16,PrB_6:1.24 和 LaB_6:1.27。

在图 7-22 中还给出从 ρ_i 枝推算出的电子口袋的费米面截面,其特征为扁平,近似为椭球状费米面。在 LaB_6 中沿三个主轴的费米波矢 k_{Fi}($i=1,2,3$)分别为 $k_{F1}=0.023(2\pi/a)$,$k_{F2}=0.0044(2\pi/a)$及 $k_{F3}=0.012(2\pi/a)$。

• p. 581 •

在 PrB_6 中发现了两种口袋 ρ_i 及 ρ_i' 以及椭球 α_3 及 α_3',示于图 7-21。其 ρ_i 和 ρ_i' 的截面积比 LaB_6 中的分别大 118 和 28 倍,用 ρ_i 表示的 CeB_6 的口袋与 PrB_6 下面的口袋的尺寸相同。PrB_6 有两种费米面,解释为由于传导电子的自旋向上与向下态的交换劈裂,示意于图 7-5 中。这是由于 PrB_6 在 20KOe 发生反铁磁自旋结构的变化。自旋向上和向下状态具

有不同的有效费米面面积及回旋质量。例如 PrB_6 中的 α_3 和 α_3' 枝在〈100〉的数值分别为 8.19×10^7Oe($1.95m_0$)及 7.25×10^7Oe($2.52m_0$)。预期在 CeB_6 中有相似的有效费米面自旋劈裂,原因在于所谓相Ⅱ的反铁磁态在约 15KOe 时转变为相Ⅰ的反铁磁态(四极有序)。Goto(1990)曾确认,图 7-20 中的 ρ_6' 枝来自不同自旋态的费米面口袋。

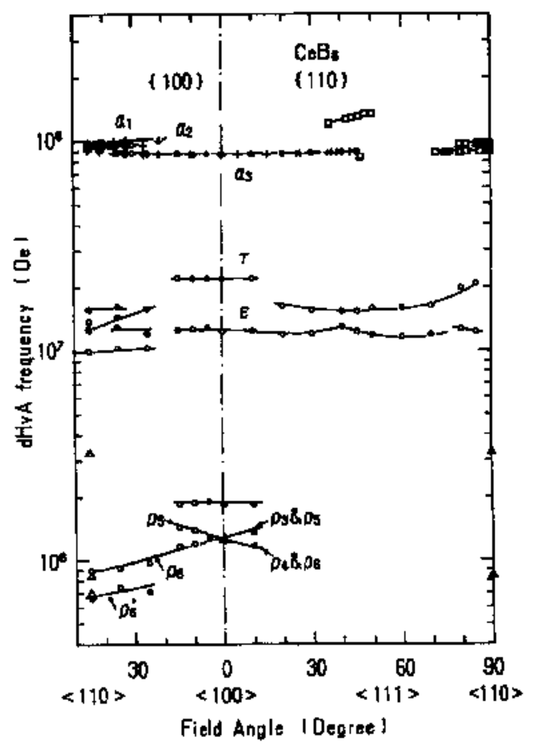


图 7-20 CeB_6 的 dHvA 频率的角度依赖性。用圆,十字,正方和三角表示的数据分别引自(Ōnuki 等,1989b;van Deursen 等,1985;Joss 等,1987,1989 和 Suzuki 等,1987a 以及 Goto 等,1988a)(连接数据的实线为目视引导线)

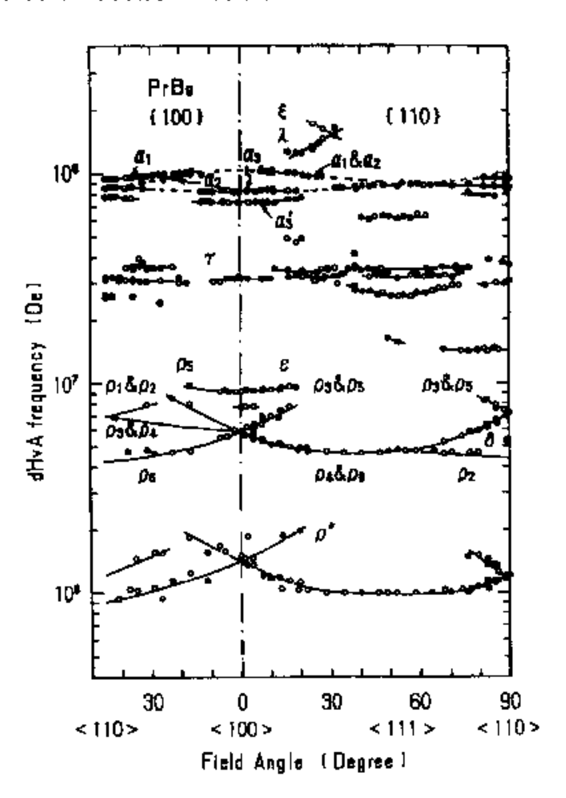


图 7-21 PrB_6 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1985b,1989d)(连接数据的实线和虚线为目视引导线)

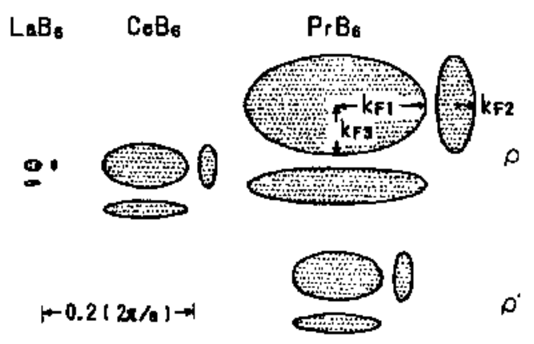
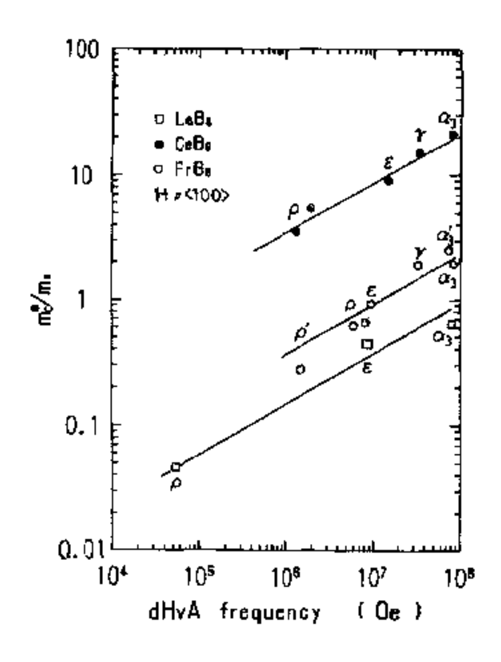


图 7-22 费米面口袋的截面(a)LaB_6;(b)CeB_6;(c)PrB_6。这些电子口袋以扁平为特征(Ōnuki 等,1989b)

LaB_6,CeB_6 和 PrB_6 的回旋质量概括在图 7-23 中。与 LaB_6 及 PrB_6 的质量比,所有 CeB_6 质量均高度重整化。PrB_6 中的回旋质量也比 LaB_6 的高三倍,应归因于通常的电子-磁振子相互作用。



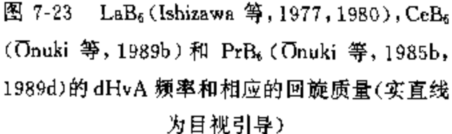


图 7-23 LaB_6(Ishizawa 等,1977,1980),CeB_6(Ōnuki 等,1989b)和 PrB_6(Ōnuki 等,1985b,1989d)的 dHvA 频率和相应的回旋质量(实直线为目视引导)

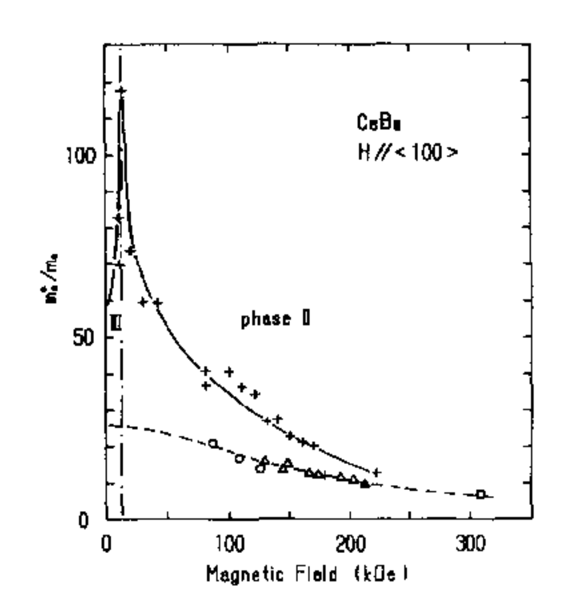


图 7-24 α_3 轨道回旋质量的磁场依赖性。数据表为圆(Ōnuki 等,1989b)、三角(Joss 等,1987,1989)及一个正方(van Deursen 等,1985)。从线性低温比热系数估算出的不同磁场下回旋质量用十字表示(Müller 等,1988)(实线和虚线为目视引导)

CeB_6 中 α_3 轨道的回旋质量表现出惊人的随磁场的变化,如图 7-24 所示,图中的实验数据用圆,三角和正方表示。图 7-24 也示出在低温比热系数完全不同的磁场依赖性(Müller 等,1988)。图 7-24 中用穿过十字的实线表示的质量是从 CeB_6 的比热系数用以下关系估算的:

$$m_c^*(CeB_6)/m_c^*(LaB_6) = \gamma(CeB_6)/\gamma(LaB_6)$$

式中 α_3 的轨道的 $m_c^*(LaB_6)=0.61m_0$ 而 $\gamma(LaB_6)=2.6\text{mJ}/(\text{K}^2\cdot\text{mol})$。这两种实验的结果有明显的矛盾。作者认为原因如下。当将 CeB_6 的费米而与 PrB_6 的比较时,将会相信观察到的 CeB_6 的 α_3 费米而与 PrB_6 的 α_3 枝相应。PrB_6 中的 α_i' 枝的质量比 α_3 枝大,故自然会假设 CeB_6 中的 α'_3 枝也有较大的质量,因而在实验上不能观察到。因此,未观察到 α'_3 枝为这个矛盾的主要原因。从图 7-24 中的这个矛盾可估计 α'_3 的质量约为 α_3 的 2 倍。应当注意,当建立图 7-21 时所采用的有效极值面积与在外场中的真实面积是不相应的,可能 α_i' 的真实面积大于 α_i 的面积。这就是 ρ_i 枝的相反行为的解释,其中具有较大的有效而积的 ρ_i 枝有较大的质量。然而应当注意,在缺掉⟨100⟩方向附近 α_1 和 α_2 枝的角度范围表明了颈部的精确尺寸。这对于 γ 及 ε 枝也是对的,这里观察到的 dHvA 角度范围精确表明了真实费米面的尺寸及形貌。自然,应当仔细验证 dHvA 强度的变化,这已在 LaB_6 的情况中说明。

在 NdB_6 观察到的 dHvA 频率(Ōnuki 等,1989d)与 LaB_6 和 PrB_6 的情况很大地不同,示于图 7-25。a 枝在形状及大小上似乎相应于 α_1 和 α_2 枝,但它是在⟨100⟩附近观察到的。没有费米面的电子口袋相应的分枝。NdB_6 和 LaB_6 的 dHvA 分枝间的矛盾的一个主要原因看来是由于 NdB_6 中大的磁性能隙,来自较大的 4f 电子占据状态数。因此对 NdB_6 必须

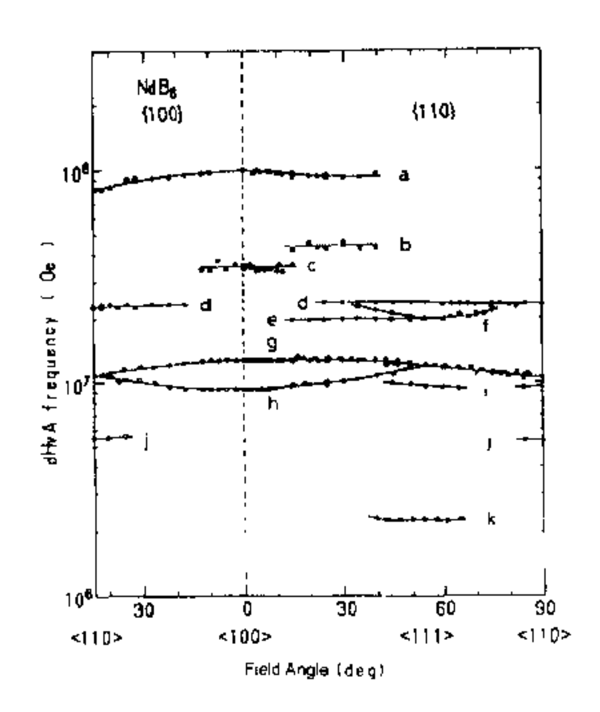


图 7-25 NdB_6 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1989d)(实线为目视引导)

考虑新布里渊区中的反铁磁费米面。Kubo(1990)曾从以上观点计算了费米面,并良好地解释了实验事实。

• p. 583 •

为了总结本小节,将对以上实验得到的物理概括如下。首先,证明了 CeB_6 的费米面与每个分子有一个传导电子的 LaB_6 和 NdB_6 的非常相似。磁场在 4T 和 30T 间,虽则有效质量改变了 10 倍以上,但 CeB_6 的费米面的形状,没有变化的迹象。再者,γ 值的磁场依赖性几乎反比于磁场强度,与通常的电子-磁振子增强机制一致。γ 值在相界出现峰是由于磁振子软化,又与此增加机制相符。这些结果与下属观点一致:CeB_6 中的重费米子行为来自通常的传导电子的电子-磁振子增强,虽然增强非常大,4f 电子仍具有局域行为。应注意,在弱场范围,α_3 质量的磁场依赖性应更加仔细地验证。

7.4.2.3　RX_3(X=In 及 Sn)

有许多具有 $AuCu_3$ 立方结构的 RX_3 化合物。其中 $CeSn_3$,$CeIn_3$ 及其固溶体 $Ce(Sn_{1-x}In_x)_3$ 由于有趣的磁性曾被大量研究。$CeIn_3$ 为熟知的近藤点阵化合物,在 10K 时出现反铁磁有序。每个铈原子 0.65μ_B 的有序磁矩与从 Γ_7 基态所预期的 0.71μ_B 的数值可以相比拟(Lawrence 及 Shapiro,1980)。然而,$CeIn_3$ 在低温具有大的电子比热系数 130mJ/(K^2·mol),表明为重费米子系统(Nasu 等,1971)。因此,$CeIn_3$ 被认为与 CeB_6 的情况相似,具有低的近藤温度并在低温下发生磁有序。但晶场基态为 Γ_7 双态,因此预期没有四极有序。

另一方面,$CeSn_3$ 被认为在低温下处于所谓价起伏状态,具有约 200K 的近藤温度。因此研究合金系统 $Ce(In_{1-x}S_{nx})_3$ 是有趣的,以理解近藤状态如何转变为价起伏状态。实际上实验工作已有报道(Benoit 等,1985)。在 $CeSn_3$ 本身隐藏着一些难理解的问题(Gschneider 及 Ikeda,1983)。在低温下磁化率表现出反常的急剧增加,此处中子散射显示出反常的

4f 磁矩分量，比高温时多得多地在空间延伸。有些反常归因于非化学配比效应及/或含有其他相，如 Ce_2Sn_5，但反常的大部分尚未充分了解。因此，研究这些化合物的费米面是有意义的。

图 7-26 示出了 $LaIn_3$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Umehara 等，1991a)。实线代表 APW 能带计算的结果(Kletowski 等，1987；Kitazawa 等，1985)。

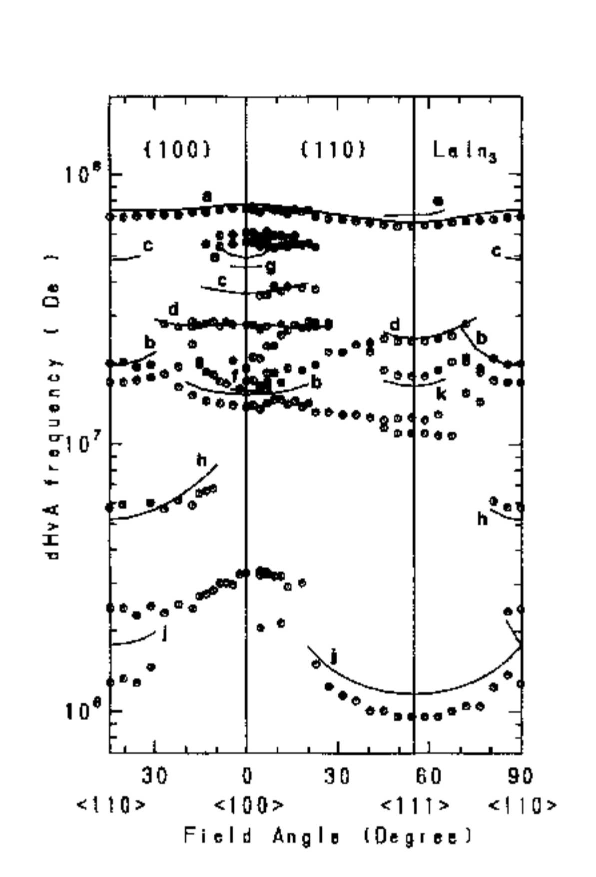


图 7-26 $LaIn_3$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Umehara 等，1991a)。实线代表能带计算的结果(Kletowski 等，1987；Kitazawa 等，1985)

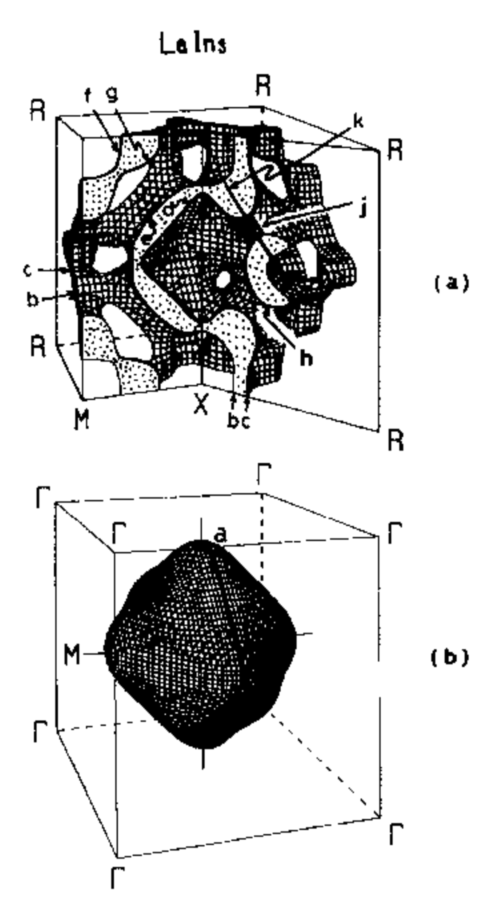


图 7-27 $LnIn_3$ 的(a)能带 6 空穴和(b)能带 7 电子的费米面(Kletowski 等，1987；Kitazawa 等，1985)。在能带 6 空穴费米面中有黑点的区域为{100}和{110}平面上空穴费米面的截面

a 分枝来源于以 R 点为中心的能带 7 的电子费米面，而其他分枝起源于能带 6 的空穴费米面，如图 7-27 所示。后一个费米面由三种主要部分组成，分别以 Γ,R,X 点为中心，在能带 6 中以 Γ 为中心的 d 轨道的费米面基本上是圆的，沿〈100〉轴微微凸起，且与中心为 R 的沿〈111〉方向伸出细臂的费米面的另一部分连接。

$CeIn_3$ 的 dHvA 测量是由 Kurosawa 等进行的(Kurosawa 等，1990)。在图 7-28 中表示出其结果。只观察到一枝，这一枝与 $LaIn_3$ 的 d 枝十分相似。这里我们注意到甚至在 150kOe 的最高磁场下，$CeIn_3$ 仍呈现反铁磁性。$CeIn_3$ 的回旋质量，沿〈100〉为 $2.02m_0$，沿〈111〉为 $2.88m_0$，分别比 $LaIn_3$ 的相应值 $0.40m_0$ 和 $0.37m_0$ 大 5 至 8 倍。这可与其电子比热系数比较，$CeIn_3$ 为 130mJ/(K^2 · mol)，而 $LaIn_3$ 为 6.3mJ/(K^2 · mol)。$CeIn_3$ 的载流子

应具有大得多的回旋质量，但正因为此原因而未观察到。相当大的磁性能隙看来也降低了 dHvA 信号。这里我们注意到 $LaIn_3$ 中 d 轨道的能带质量沿〈100〉为 $0.53m_0$ 而沿〈111〉为 $0.39m_0$，与实验值相符得很好。

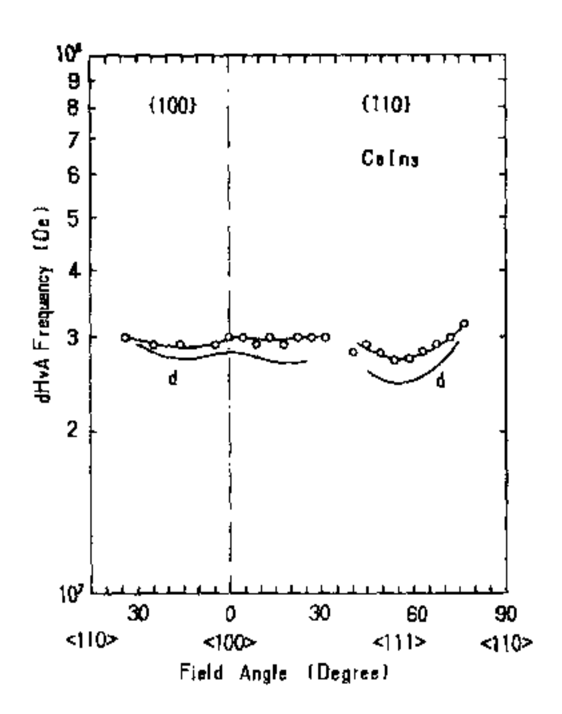


图 7-28 $CeIn_3$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Kurosawa 等，1990)。连接数据的实线为目视引导，另外的实线为 $LaIn_3$ 的 d 轨道的能带计算结果(Kitazawa 等，1985)

$LaIn_3$ 和 $CeIn_3$ 的磁电阻在广阔的磁场范围增加(Umehara 等，1991a；Kurosawa 等，1990)。这个结果提示出这些化合物为具有相等电子和空穴数的补偿金属。这可从价电子总数料想到，若 La 和 Ce 为三价，而 4f 电子有局域特征，应为每个单胞 12 个。对 $GdIn_3$ 观察到不同的磁电阻行为，在{100}平面的所有不同磁场方向磁电阻均有饱和(Kletowoki 等，1985)，对 $GdIn_3$ 必须考虑处于反铁磁状态下的费米面。

$LaIn_3$ 中的 dHvA 分枝，a，d，b 及 h 亦在 $PrIn_3$ 中发现(Kitazawa 等，1985)。$PrIn_3$ 的基态为单态，其费米面与 $LaIn_3$ 相似。

对粉末 $YbIn_3$，在直至 30T 的高磁场下检测到一个 4.5×10^6Oe 的 dHvA 分枝，提示出费米面有一个小的球面部分(Meyer 等，1973)。

总之，虽然信息并很不完全，$CeIn_3$ 的费米面被认为与 $LaIn_3$ 的非常相似，与 LaB_6 及 CeB_6 的情况一致。为了得到更精确的结论，还需要更详细的测量及分析，包括磁击穿效应。

图 7-29 给出了 $LaSn_3$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Umehara 等，1991b；Johanson 等，1983；Boulet 等，1982)。主要的分枝包含了两或三个用 α 或 β 表示的封闭费米面和三个以〈111〉为中心的 γ_1、γ_2 和 γ_3 分枝。图 7-30 示出 $LaSn_3$ 磁电阻的角度依赖关系(Umehara 等，1991b)。在〈100〉方向附近的尖谷及尖峰说明〈100〉方向为一奇异磁场方向，而尖峰意味着由于 $LaSn_3$ 的非补偿性质引起的开放轨道。

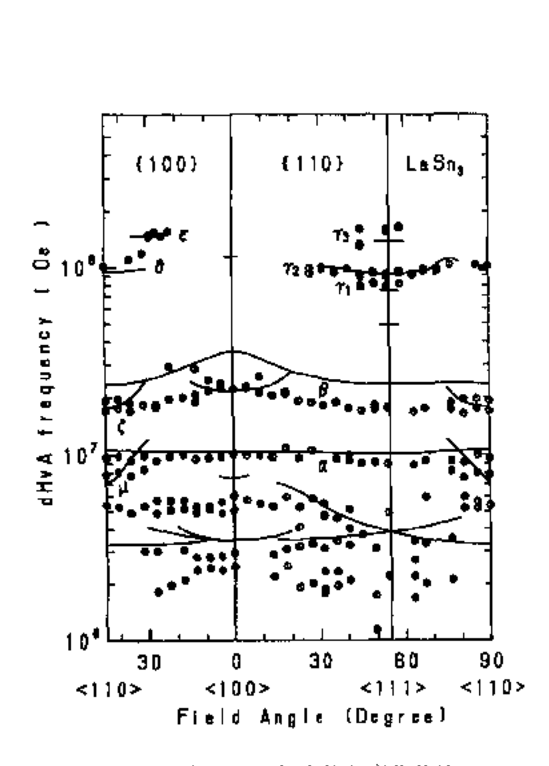


图 7-29 $LaSn_3$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Umehara 等,1991b)。实线为能带计算的结果(Hasegawa 及 Yamagami,1990b)

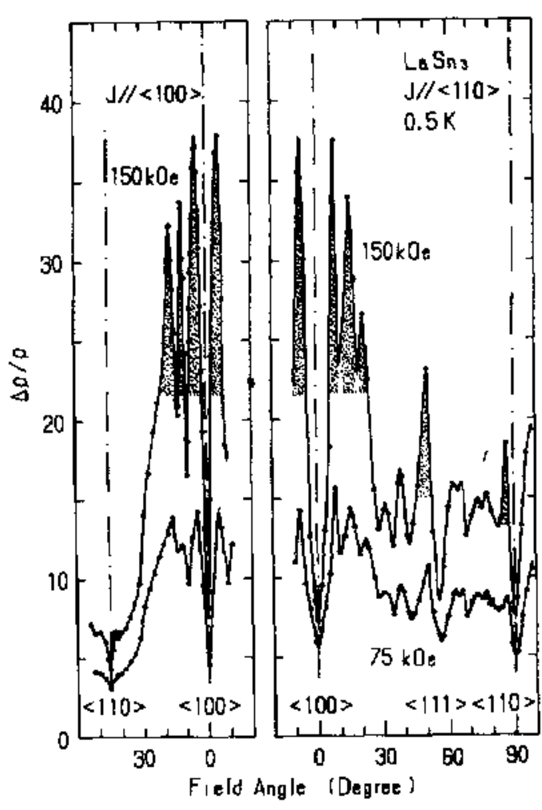


图 7-30 $LaSn_3$ 的磁电阻的角度依赖性(Umehara 等,1991b)。开放轨道出现在有点的区域(连接数据的实线为目视引导)

根据 Hasegawa(1981)和 Koelling(1982)进行的能带计算,α 和 β 枝分别相应于以 Γ 为中心的 7 和 8 带空穴费米面。能带 8 也包含了以 R 点为中心的大部分费米面,它是一个复杂的臂状网络,沿〈100〉方向通过 M 点相互连接。在 Γ-M-R 平面可以看到一个空洞通过这些臂。他并非封闭段而是一个隧道。γ_1,γ_2,及 γ_3 枝为以 R 点为中心的费米面中大而近于环形的轨道。

上述能带计算的结果可定性解释实验事实,但不能定量。其主要原因是忽略了自旋-轨道相互作用。Hasegawa 及 Yamagami(1991)进行了计入自旋-轨道相互作用的能带计算。能带 7 和 8 的球形封闭型空穴费米面几乎与以前的计算结果相同,但在能带 8 中复杂的空穴费米面则不同。为了弄清楚能带 8 的形貌,Hasegawa 和 Yamagami 将其分为两个部分。它们是一个大的形变的球,具有若干小而短的颈和一个由许多臂组成的网络,分别示于图 7-31(a)和(b)。图 7-29 中的实线即这些能带计算的结果,测出的 dHvA 枝可用此能带计算很好地解释。再者,那些多连接的费米面证实了实验观察到的开放轨道。

Johanson 等(1983)观察到 $CeSn_3$ 的 dHvA 效应,表明了一些费米面的部分与 $LaSn_3$ 的相似而另一些部分颇不相同,并检测到 $CeSn_3$ 的回旋质量比 $LnSn_3$ 的约大 5 倍,与其 γ 值的情况一致。

从观察的 γ 值,$CeSn_3$ 似乎属于价起伏状态,这里 4f 能带模型可以作为起点被采用。

但若干 $CeSn_3$ 的反常特性提示出，它并非典型的价态起伏材料，而可能是处于价起伏和近藤状态间的边缘状态。在这方面，对 $CeSn_3$ 的费米面进行研究非常有趣。

计算边缘状态的能带或更严格地说，单电子 4f 格林函数，尚无完全确立的方法，但许多物理学者同意以下观点。对 Ce 化合物，4f 准粒子能带可用重整化 4f 能带给出，其中心处于费米能之上约 kT_K 的位置，而其宽度由约化的 c-f 混合相互作用给出。故其能带宽度很窄。多体相互作用引起的准粒子的阻尼与能带宽的数量级相同。然而，由于费米液体的特性，费米能附近的阻尼减小了 $(E-E_F)^2$ 倍，因此在费米能处存在着完全确定的准粒子。基于此模型的能带计算曾被几位物理学者进行过(Strange 及 Newns，1986；d'Ambrumenil 及 Fulde，1985；Zwicknagl 等，1990)。特别是，Strange 及 Newns 对 $CeSn_3$ 的计算在费米面形状和有效质量方面均比通常的 4f 能带模型更好地与实验一致。

另一方面，$LaSn_3$ 和 $CeSn_3$ 的主要费米面均有相似性，即 $CeSn_3$ 中大的达 9×10^7Oe 的 dHvA 频率几乎与 $LaSn_3$ 的 γ_2 分枝的相同。Harima 和 Kasuya(1985)强调指出，此相似性是因为 $CeSn_3$ 和 $LaSn_3$ 中在 R 点附近的能带非常相似。鉴于此情况，他们提出对于上述窄 4f 模型而言，传导电子数与 $LaSn_3$ 相同的 $CeSn_3$ 中的传导电子系与费米面能较好地吻合。

Umehara 等(1990)采用了质量较好的单晶体，磁场方向在{100}和{110}面中，测量了高场磁电阻和 dHvA 效应，成功地弄清了 $CeSn_3$ 的费米面，分别示于图 7-32 和图 7-33。

$CeSn_3$ 的磁电阻在所有磁场方向均随磁场增加，说明 $CeSn_3$ 中补偿的载流子和没有开放轨道，

图 7-31 $LaSn_3$ 的能带 8 空穴费米面表示为两个分离的部分。(a)大的变形球；(b)网络(Hasegawa 及 Yamagami，1991)

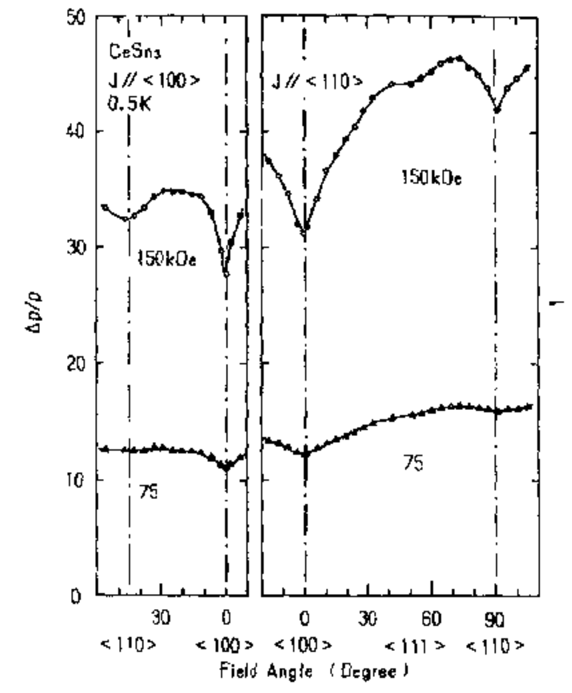


图 7-32 $CeSn_3$ 的磁电阻的角度依赖性(Umehara 等，1990)(连接数据的实线为目视引导)

可与 $LaSn_3$ 的非补偿状态比较。

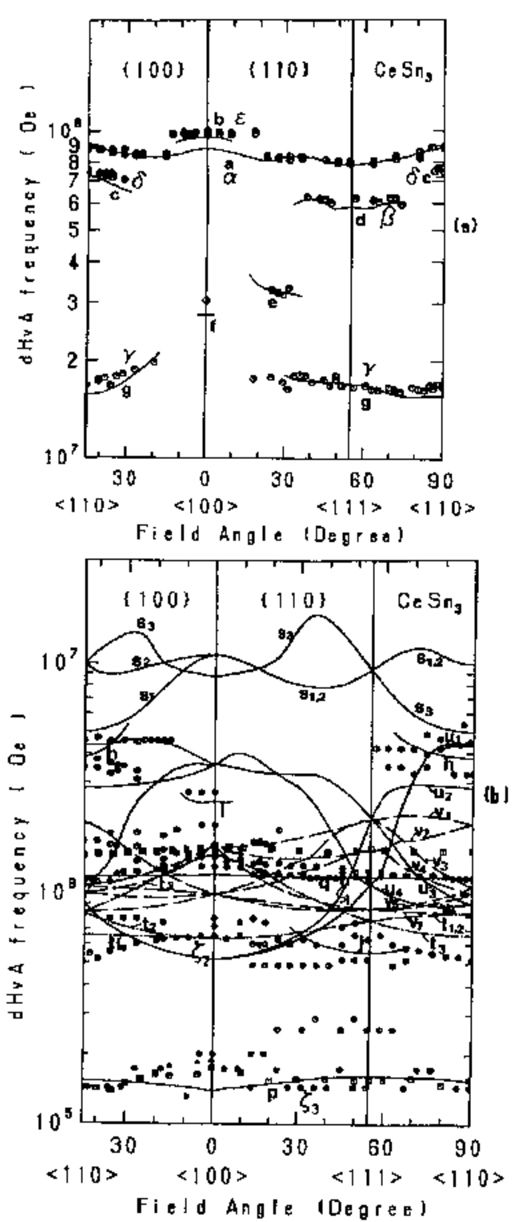


图 7-33 $CeSn_3$ 的 dHvA 频率的角度依赖性。(a)较高 dHvA 频率的一部分；(b)低频部分(Umehara 等，1990)［实线表示能带计算的结果(Hasegawa 等，1990)］

Hasegawa 等(1990)采用包括了自旋-轨道效应的相对论 APW 方法自洽地计算了 $CeSn_3$ 的能带结构。图 7-34 表示出在 E_F 附近的能带结构。4f 能带分裂为两组，相应于总角动量 $J=5/2$(低能带)和 7/2(高能带)。劈裂的大小近于原子 4f 态的自旋-轨道劈裂。显然，E_F 附近的这种色散的总特征与 Harima 及 Kasuya 的考虑十分相似。然而自旋-轨道相互作用引起交叉能带之间的能隙，后者又导致了费米面，特别是在 Γ 点附近形貌的重要变化。也应当注意，在 Γ 点的 8^- 和 7^- 态有强烈的 p-f 混合，从而在 Γ 点附近产生未占据区域。8^- 和 7^- 态是否处于费米能之上是一个难以处理的问题。它还可能引起费米面形貌的重要变化。如图 7-35(a)所示，计算的费米面主要包含了一个大的以 R 为中心的能带 8 空穴费米面和一个大的以 Γ 为中心的能带 9 电子费米面。$CeSn_3$ 和 $LaSn_3$ 的费米面相似的原因已经清楚。即 $LaSn_3$ 中能带 8 的大

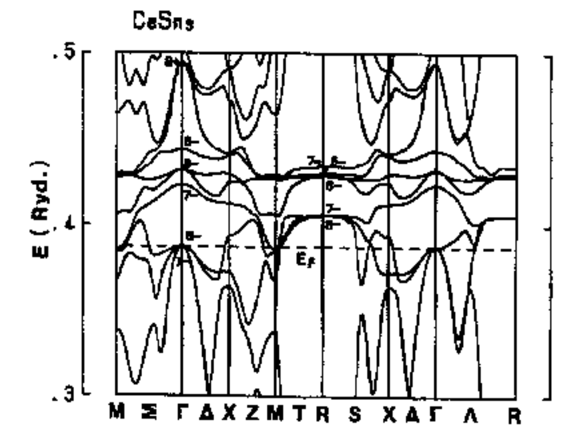


图 7-34 $CeSn_3$ 的能带结构(Hasegawa 等，1990)

而形变的球状空穴费米面与 $CeSn_3$ 中能带 8 空穴费米面相似。这里再次注意到 $CeSn_3$ 中大的电子叶片沿〈111〉方向没有占据态，示于图 7-35(a)中。此结果可与示于图 7-35(b)中的 Koelling(1982)在以前进行的计算比较，后者的电子费米面像一个以 Γ 为中心的球，但沿〈111〉方向有深的凹陷。

图 7-33 中的实线为 Hasegawa 等(1990)进行的能带计算的结果。在截面积的数值和观察到的角度范围两个方面，理论算出的分枝与实验的结果相符得相当好，支持了计算预

期的大的空穴和大的电子费米面的正确性。图 7-36(a)和(b)分别表示出大的空穴费米面(能带 8)和大的电子费米面(能带 9)。

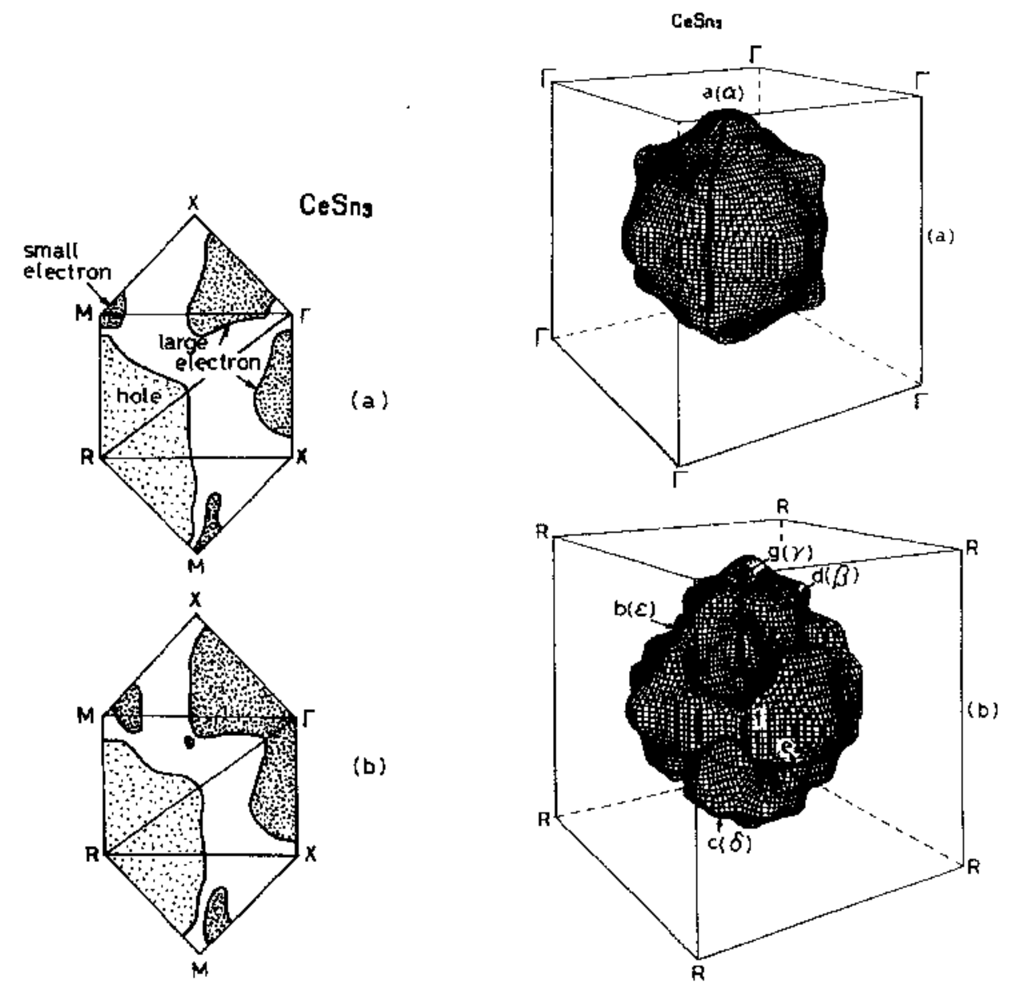


图 7-35 (a)Hasegawa 等(1990)及(b)Koelling(1982)计算得到的 $CeSn_3$ 的费米面截面积图。中心在 R 的大空穴费米面来自能带 8,中心在 Γ 的大电子费米面来自能带 9,而中心在 M 的小电子费米面来自能带 9

图 7-36 $CeSn_3$ 中(a)能带 8 的大空穴费米面;(b)能带 9 的大电子费米面(Hasegawa 等,1990)

在图 7-36 中,来自大空穴费米面的 a 分枝无疑是相应于 α 枝,虽然它消失于⟨100⟩方向邻近的角度中。α 枝消失的原因是曲率因子和回旋质量的联合效应。空穴费米面并非完全的球形而是向⟨100⟩方向明显地膨起。轨道在⟨111⟩方向不通过任何膨起部分。因此如图 7-37 所示,沿⟨111⟩$|\partial^2 S/\partial k_H^2|^{-1/2}$有一个尖锐的峰且沿着⟨100⟩和⟨110⟩变小。最小值约为最大值的 1/20。另一可能的来源是 a(α)枝的有效回旋质量 m_c^* 增加,其沿⟨100⟩成为极大而沿⟨111⟩成为极小。这里,我们注意到,对垂直于⟨100⟩,⟨110⟩和⟨111⟩方向的轨道平均得到的 4f 态的几率振幅分别为 70%,65%和 60%。因此 dHvA 效应的振荡强度按因子$[\sinh(\lambda m_c^* T/H)]^{-1}$被阻尼。图 7-37 表明了与此因子相乘后的曲率因子的角度依赖性,这里是假定 $T=0.5$K 和 $H=150$kOe 而对 a(α)枝的计算。可见这种联合阻尼因子定性地解释了 a(α)枝强度的实验结果。

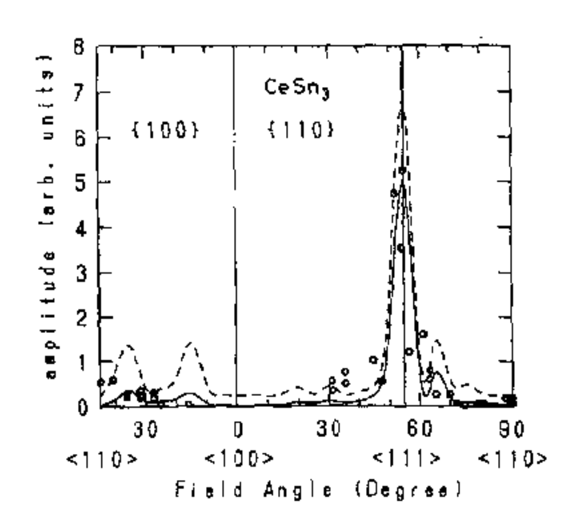


图 7-37 $CeSn_3$ 的 ε(α)枝的 dHvA 振幅的角度依赖性(Hasegawa 等,1990)。虚线表出曲率因子$[\partial^2 S/\partial k_H^2]^{-\frac{1}{2}}$,实线包含了另一因子$[\sinh(\lambda m_c \cdot T/H)]^{-1} \cdot [\partial^2 S/\partial k_H^2]^{\frac{1}{2}}$。所有数据取 $T=0.5$K 和 $H=150$kOe(圆圈为实验结果)

能带 8 的大空穴片包含了 0.44 空穴/原胞,而能带 9 的大电子片包含了补偿的电子数。包含在其他小片中的空穴和电子数相当小,总计约每元胞 0.1。

b(ε),c(δ),d(β),e,f 及 g(γ)枝来源于大的电子费米面并存在于有限的角度范围中,如图 7-36(b)所示。将源于其他小的费米面的理论 dHvA 枝与实验结果进行了比较,其中,能带 7 的小的空穴费米面的 p 枝可能相应子最小的实验 ζ_3 枝,能带 8 的小空穴费米面 q 枝可能相应于 ζ_1 枝。声学 dHvA 效应也支持对 ζ_1 和 ζ_3 枝的这个解释的正确性(Suzuki 等,1987b)。

回旋质量处于 $0.4m_0$ 到 $6.3m_0$ 的范围。所有回旋质量均大子能带质量。质量增强因子在 2—4 的范围。

在总结 $CeSn_3$ 的 dHvA 效应时,值得指出的是,包含了自旋-轨道相互作用的 4f 能带模型与实验结果相符的很好。这与相当小的质量增强一致,表明 $CeSn_3$ 为一典型的属于价起伏状态的材料。

最后,对粉末状 $YbSn_3$,在直至 30T 的高场下曾检测到 1.68×10^6Oe 的 dHvA 的一枝,提示出费米面中有一个小的球形部分存在于 $YbSn_3$ 中(Klaasse 等,1980)。

7.4.2.4 RAl_2

RAl_2 型的稀土化合物具有立方 Lave 结构。$CeAl_2$ 为具有 Γ_7 基态的近藤点阵的良好例子,且在 3.8K 下有非公度,正弦调制的反铁磁结构(Barbura 等,1979)。

首先,在图 7-38 中用空心圆示出了 $LaAl_2$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Seitz 及 Legeler,1979;Reichelt 及 Winzer,1978)。这些 dHvA 枝可以用 Hasegawa 和 Yanase(1980)的 APW 能带计算结果很好地解释,如图 7-39 所示。

主要的球形枝是来源于能带 10 的电子费米面,他是以 Γ 点为中心的球而在〈100〉方向隆起。其他枝则归结于与能带 9 相关的多连接空穴费米面。后一个"立体骨架"(junglegym)费米面有利于〈100〉和〈110〉开放轨道,与磁电阻实验结果一致(Reichelt 及 Winzer,1978)。在费米能的传导电子态主要包含了 La-5d 及 Al-3p 态而 La-4f 分量只有小的贡献,

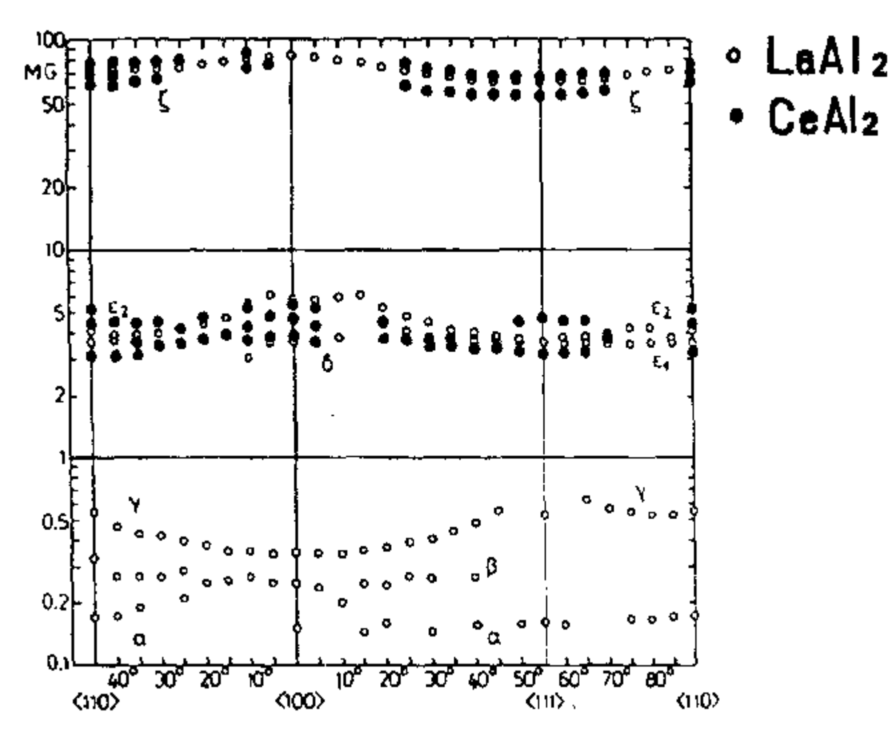


图 7-38　$LaAl_2$(空心圆:Seitz 及 Legeler,1979)及 $CeAl_2$(实心圆:Reinders 及 Springford,1989)的 dHvA 频率的角度依赖性

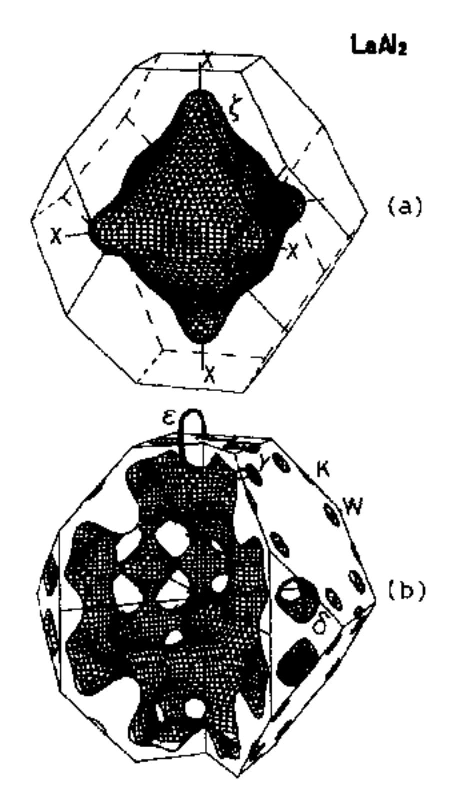


图 7-39　$LaAl_2$ 中的(a)能带 10 电子和(b)能带 9 空穴的费米面。(Hasegawa 及 Yanase,1980)

小于 3%。

图 7-40 示出了磁场在 $CeAl_2$ 的{110}面中与〈100〉成 45°时典型的 dHvA 振荡(Reinders 及 Springford,1989)。在此取向从反铁磁到磁场感生铁磁(或顺磁)状态的赝磁转变发生在 5.27T。在反铁磁相中看到了一个 dHvA 频率:3.10×10^6Oe。在转变磁场之上也看到同样的频率,而其振幅改变为一巨大数值。

$CeAl_2$ 的 dHvA 频率的角度依赖性用实心圆示于图 7-38。$CeAl_2$ 的 dHvA 分枝与 $LaAl_3$ 相似。电子枝 ζ 和空穴枝 ε_1,ε_2 和 δ 均被磁场感生铁磁交换作用劈裂为自旋向上和向下枝。用式(7-13)定义的交换劈裂能的估计值为 10meV。

测得的 $CeAl_2$ 的有效回旋质量,对 ε 轨道约为 $1.3m_0$,而对 ζ 轨道为 $16m_0$。相对于 $LaAl_2$ 的数值,质量的增强随研究的轨道而异,在 5 至 10 间变化。低温下 $CeAl_2$ 的比热系数为 $135mJ/(K^2\cdot mol)$(Bredl 等,1978),而 $LaAl_2$ 为 $11mJ/(K^2\cdot mol)$(Hungsberg 及 Gschneidner,1972),故 $CeAl_2$ 的 m_c^* 和 γ 的增强量以相似的数值超过 $LaAl_2$。

• p. 593 •

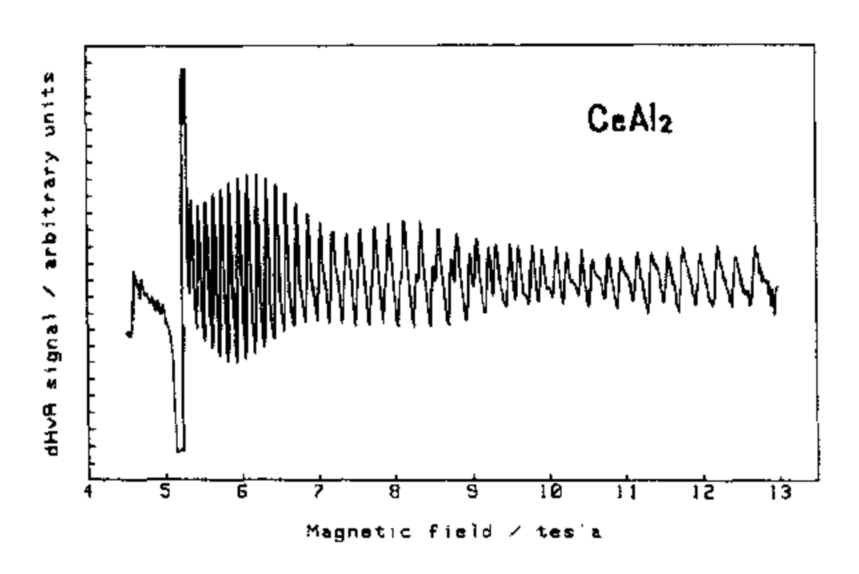


图 7-40　磁场在 $CeAl_2${110}平面中与⟨100⟩成 45°角时测出的 dHvA 振荡(Reinders 及 Springford,1989)。在此磁场取向时,磁相转变发生在 5.27T,在转变之上和稍下均看到 dHvA 振荡

$CeAl_2$ 被证明是另一个例子,其近藤状态下的费米面形貌与相应的 La 化合物相似,且没有可观察到的差别。值得注意的是在膺磁性转变时费米面没有变化。

7.4.2.5　RCu_2

RCu_2 的晶体结构为正交系(Larson 及 Cromer,1961)。可认为此结构相当于一个形变的六角 AlB_2 结构,因为正交系的 b-轴近似地相应于六角 c 轴,且保持了 $c\sim\sqrt{3}a$的关系。实际上,只有 $LaCu_2$ 具有六角 AlB_2 结构。因此 YCu_2 代替了 $LaCu_2$,成为 RCu_2 的无 f 参考材料。$CeCu_2$ 可归属于一种反铁磁近藤点阵物质,其耐尔温度 T_N =3.4K(Ōnuki 等,1985a,1990a;Gratz 等,1985)。在 T_N 之下,当磁场沿 a 轴,约为 17kOe 时,$CeCu_2$ 的磁化强度呈现出膺磁性行为。低温下,磁化率和磁化强度显示出强的各向异性,反映出结构的正交特征。

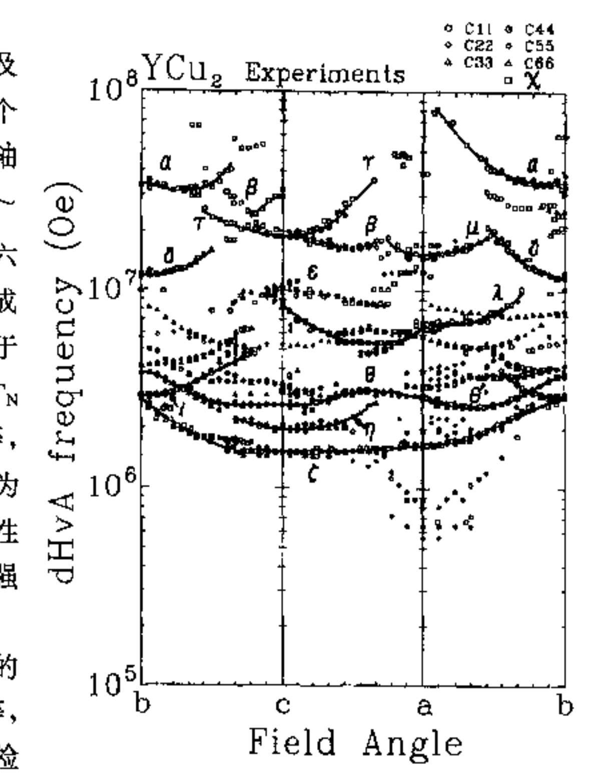


图 7-41　YCu_2 的磁化率 dHvA 频率(方形)(Ōnuki 等,1989c)及声 dHvA 频率(圆、菱形、三角)(Settai 等,1991)的角度依赖性(连接数据的实线为目视引导)

图 7-41 示出了 YCu_2 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1989c;Settai 等,1991)。在 YCu_2 中观察到约 20 个分枝。检测到许多圆柱状臂,其角度依赖性近似呈现出 $1/\cos\theta$ 的行为。其中 θ 为圆柱轴与磁场方向的夹角。我们注意到,α 和 δ 枝的圆

柱轴与对称轴不重合。他们分别与b和a轴偏离15°及4°。而β和γ枝分别在b平面和a平面与c轴偏离40°和10°。ζ枝为相应于一个沿b轴近椭球费米面的闭合轨道。

• p. 594 •

LAPW能带计算是由Harima等进行的(Harima等,1990a)。dHvA各分枝的来源示于图7-42。YCu_2为补偿金属。能带30包含了小的空穴椭球。能带31包含了以W点为中心的椭球空穴费米面及在a面伸长的多连接费米面。后者有利于沿b及c轴出现开放轨道。能带32也是一个多连接电子费米面,有利于沿b轴出现开放轨道。最后,能带33包含了以Γ点为中心的小电子椭球。这些结果与磁电阻测量结果相符(Ōnuki等,1989c)。分枝的极小位置呈反对称的原因是由于非立方的晶体结构。

另一方面,在$CeCu_2$的a轴附近观察到约10种dHvA分枝,如图7-43所示,而在c轴附近只测出一种(Satoh等,1990)。当磁场沿a轴时,由于dHvA实验在高于60kOe的磁场中进行,这种物质应处于顺磁(或磁场感生铁磁)状

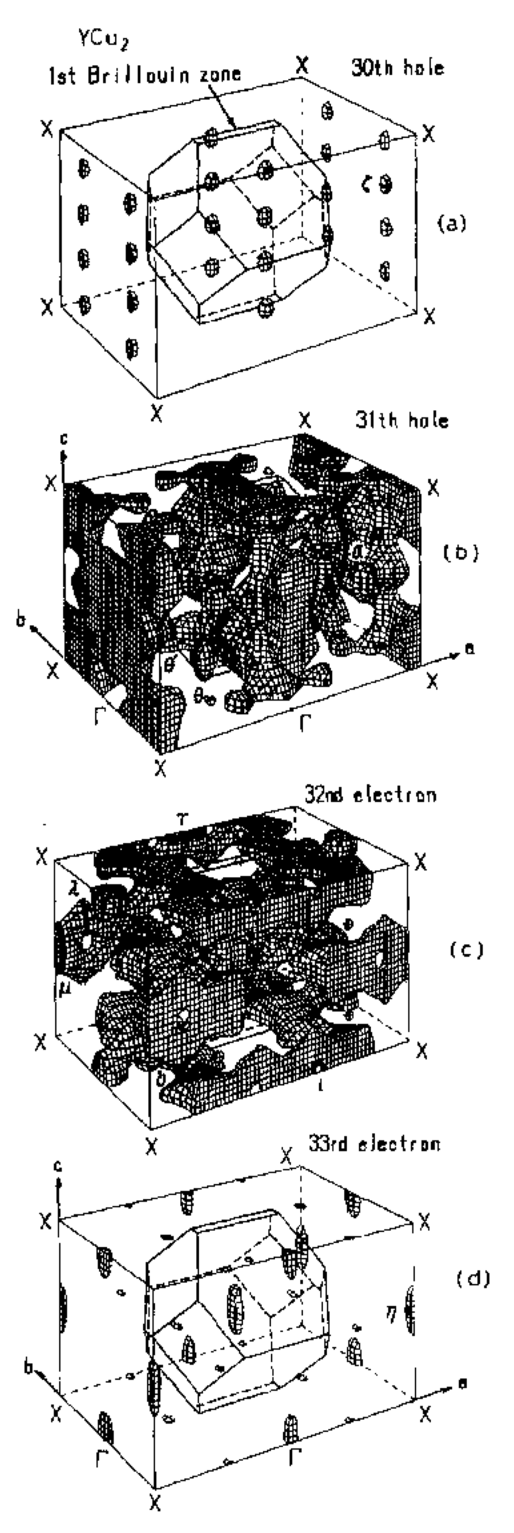


图7-42 YCu_2的(a)能带30的空穴,(b)能带31的空穴,(c)能带32的电子和(d)能带33的电子费米面。实线表示第一布里渊区(Harima及Yanase,1990a)(粗实线相应于观测到的轨道)

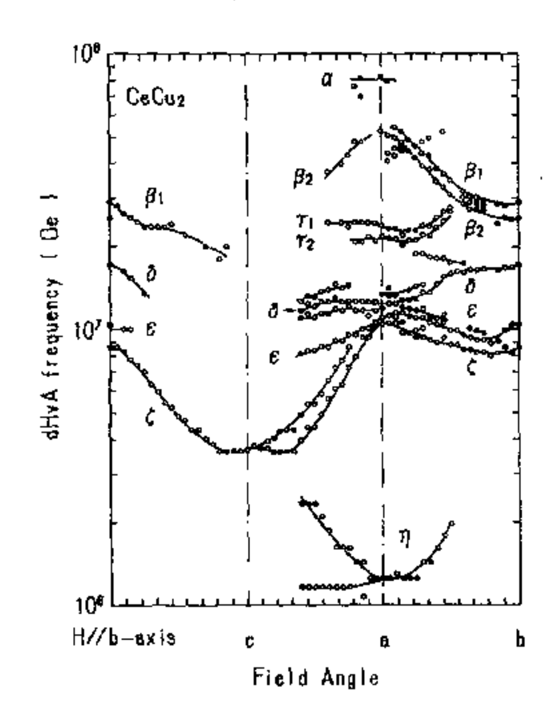


图7-43 $CeCu_2$的dHvA频率的角度依赖性(Satoh等,1990)(连接数据的实线为目视引导)

态。而在 a 平面则为反铁磁状态。一般地说，由于磁击穿效应，在反铁磁态下可检测到的 dHvA 分枝数少，在 $CeAl_2$ 及 $CeIn_3$ 中也曾看到。

当我们将 $CeCu_2$ 的费米面与参考材料 YCu_2 对比时，由于认为在 $CeCu_2$ 中有太多的分枝未被观察到，因而难以断定其费米面是否与 YCu_2 的相似，仍需进行更详细的实验，并须对 $CeCu_2$ 中 4f 能带的计算进行核实。

$CeCu_2$ 的有效回旋质量的范围为 $0.5m_0$ 至 $5.3m_0$，大于 YCu_2 的 $0.1—0.7m_0$。其质量增强近似地与低温比热系数之比一致，$CeCu_2$ 在 80kOe 下测得的比热系数为 $50mJ/(K^2 \cdot mol)$(Bredl，1987)，而 YCu_2 为 $6.7mJ/(K^2 \cdot mol)$(Luong 等，1985)。

为了研究 YCu_2 和 $CeCu_2$ 的费米面，也研究了声学 dHvA 效应(Settai 等，1991)。YCu_2 的结果已包含在图 7-41 中。该结果说明测量声学 dHvA 比磁化率法能够更好地探测小的费米面。YCu_2 的横向 C_{44} 和 C_{66} 模的温度依赖性呈现出明显的软化效应，如图 7-44 所示。这些性能可能与能带 Jahn-Teller 效应相关，后者是由于弹性应变 ϵ_{yz}，ϵ_{xy} 与某些轨道的传导电子间的耦合所致。为考察软化的来源，了解振荡振幅的角度依赖性是重要的。在图 7-45 中示出，只有在 C_{44} 和 C_{66} 软模中，α 和 δ 枝才表现出显著的强度振荡。这个行为意味着 α 和 δ 枝中的电子在 C_{44} 和 C_{66} 模的能带 Jahn-Teller 效应中起着作用。

在 LaAg 中也发现了能带 Jahn-Teller 效应(Niksch 等，1987)。$(C_{11}-C_{12})/2$ 模表现出明显的软化。LaAg 中 $(C_{11}-C_{12})/2$ 声学 dHvA 的振荡说明是与 X 点的椭球电子口袋的耦合作用。在弹性应变 $(\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})$ 下这些口袋

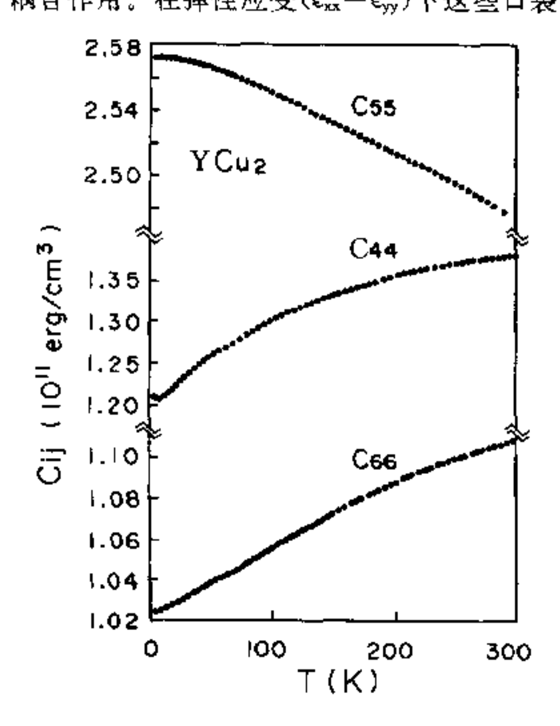
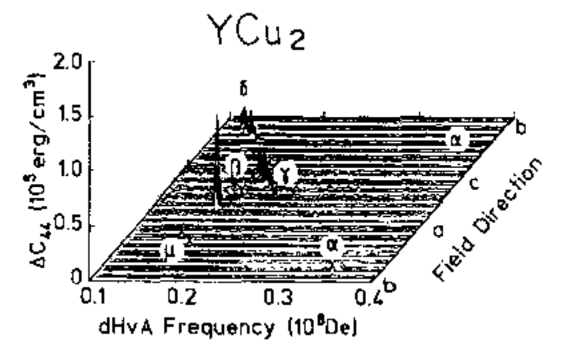


图 7-44　YCu_2 中横向 C_{44}，C_{55} 和 C_{66} 模的温度依赖性(Settai 等，1991)



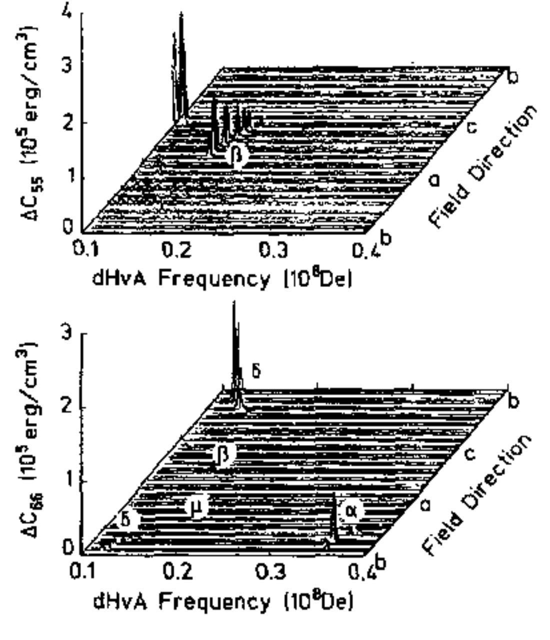


图 7-45　YCu_2 的声学 dHvA 振幅(FFT 谱)的角度依赖性(Settai 等，1991)

的简并被去除，被认为是能带 Jahn-Teller 不稳定的来源。

· p. 596 ·

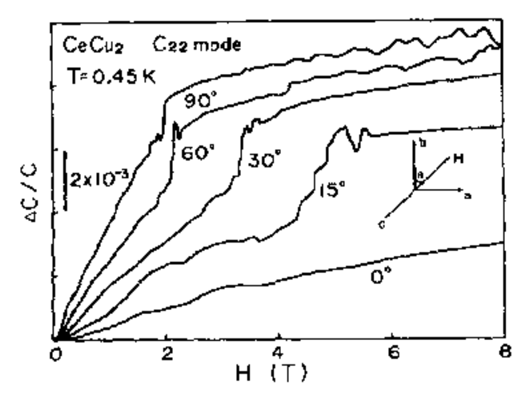


图 7-46 $CeCu_2$ 的纵向 C_{22}模的磁场依赖性(Settai 等，1991)

最后，在图 7-46 中我们给出了 $CeCu_2$ 中纵向 C_{22}模的磁场依赖关系(Settai 等，1991)。在赝磁转变临界磁场之上的振荡表现出通常的正比于 1/H 的 dHvA 振荡。截面积的角度依赖性与示于图 7-43 中的 dHvA 数据很好地一致，但在临界场之下的振荡具有非常规的周期，没有 1/H 的比例关系。在 UPt_3 和 $CeRu_2Si_2$ 中也发现了相似的行为(Kouroudis 等，1987)，其来源目前还不清楚。

7.4.2.6 RGa_2

RGa_2 化合物结晶为简单六角 AlB_2 型结构。$CeGa_2$ 为一高各向异性铁磁体，易轴在基平面。磁相图并不简单，在 8.4K 以下表现为铁磁态，在 8.4K 和 11.4K 之间的温区为两或三种复杂反铁磁状态(Jerjini 等，1988；Takahashi 等，1988a)。从电阻率数据和其他磁性可以得到结论：$GeGa_2$ 不是近藤点阵化合物面是通常的 f 局域的化合物。

在图7-47和图7-48中示出了 $LaGa_2$(Sakamoto等，1990)和 $CeGa_2$(Umehara等，1991c)的 dHvA 的角度依赖性。$CeGa_2$ 的 dHvA 分枝与 $LaGa_2$ 的分枝相似，虽然由于铁磁

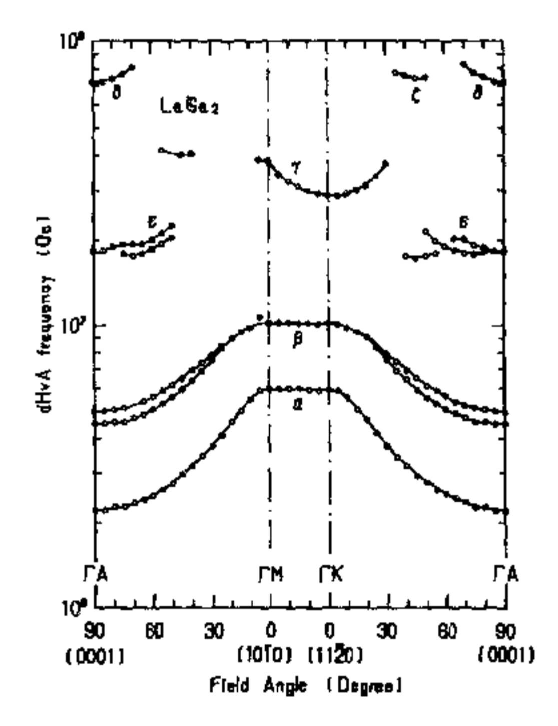


图 7-47 $LaGa_2$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Sakamoto 等，1990)(连接数据的实线为目视引导)

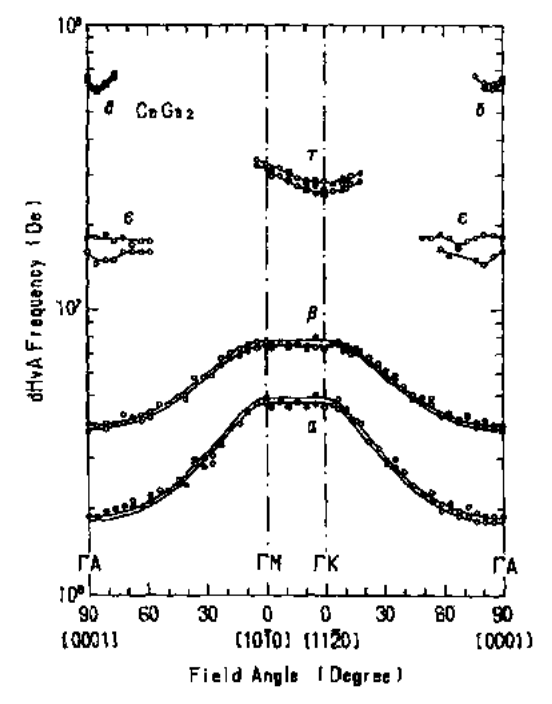


图 7-48 $CeGa_2$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Umehara 等，1991c)(连接数据的实线为目视引导)

交换作用所有 $CeGa_2$ 的分枝都分裂为自旋向上和向下的状态。因此，$CeGa_2$ 中的 f 电子为局域的。从自旋因子可估计出铁磁交换作用约为 17meV。

α 和 β 枝相应于绕 c 轴旋转的椭球费米表面。从现有的数据还难以弄清 γ,ϵ 及 δ 分枝的形貌。

· p. 597 ·

$CeGa_2$ 的回旋质量在 $0.32m_0$ 至 $1.44m_0$ 范围。$CeGa_2$ 中 α 及 β 枝的质量为 $LaGa_2$ 的两倍。另一方面，$CeGa_2$ 中其他枝的质量几乎与 $LaGa_2$ 中的相同。质量增强为各向异性的，依赖于能带。

反铁磁性 $SmGa_2$(T_N=20K)的 dHvA 实验表明，其费米面也几乎与 $LaGa_2$ 中的相同(Sakamoto 等，1990)。$SmGa_2$ 的质量与 $CeGa_2$ 相同。$CeGa_2$ 和 $SmGa_2$ 的质量增强均来自通常的电子-磁振子相互作用。

7.4.2.7 RCu_6

RCu_6(R:Ce,Pr,Nd 和 Sm)中的 f 电子表现出多种磁性。$CeCu_6$ 为典型的非磁性近藤点阵化合物，近藤温度约为 4K(Ōnuki 及 Komatsubara，1987)。$PrCu_6$ 是一个核冷却材料，具有单态基态(Takayanagi 等，1988)。$NdCu_6$(T_N=6.1K)为一赝磁物质，磁化曲线有四个不连续台阶(Ōnuki 等，1986；Takayanagi 等，1990)，而 $SmCu_6$(T_N=9.6K)则显示出来自 Sm^{3+} 离子的 Van Vleck 磁化率(Ōnuki 等，1990b)。

在低温下 RCu_6 化合物具有单斜结构，为 $CeCu_6$ 正交结构小的修正。例如，室温下正交结构 $CeCu_6$ 的 a=8.105Å，b=5.105Å 及 c=10.159Å，在 65K 变为单斜结构，其 a=5.080Å，b=10.121Å，c=8.067Å 及 β=91.36Å(Asano 等，1986)，结构转变温度约为 200K。此结构转变与横向弹性常数 C_{66} 的完全软化相联系(Suzuki 等，1985)。因此，正交指标中的 a,b,c 及 γ(=90°)转变为单斜系的 c,a,b 及 β。由于晶体形变小，我们仍用正交指标表示。

图 7-49 至图 7-53 示出了 RCu_6 中 dHvA 频率的角度依赖性，R 代表 La,Ce,Pr,Nd 和 Sm(Ōnuki 等，1987；Springford 及 Reinders，1988；Chapman 等，1990b；Endoh 等，1987；Ōnuki 等，1991a)。Harima 等(1991)对 $LaCu_6$ 进行的能带计算表明有许多极值截面。在 $LaCu_6$ 中观察到的信号确实很多，但其只是能带计算所预期的信号的一部分。然而，观察到的主要信号与能带计算的结果相应。同样，在 $PrCu_6$ 和 $NdCu_6$ 中的信号看来也与能带计算相应。通常的 dHvA 分枝用希腊字母表示。检测到的 dHvA 枝的数目是多的，集中在对称轴上。最大的一枝为 α 包含了 dHvA 频率约为 2×10^7Oe 的二或三个分枝。

$SmCu_6$ 与 $LaCu_6$ 的费米面区别很大。当与 $NdCu_6$ 或 $LaCu_6$ 比较时，我们发现在 $CeCu_6$ 中沿 c 轴有相同的枝，也有不同的枝。

如上所述，Harima 等(1991)曾用 LAPW 方法计算了正交结构的 $LaCu_6$ 的能带结构。Cu-3d 带和 La-4f 带均十分局域且与费米能级离开。导带主要来自 Cu 的 4s 部分。图 7-54 示出他们计算得到的费米面。由于非立方单胞包含四个 $LaCu_6$ 分子，每个点需要约 1200 个基函数，特别是对于 24 个 Cu 原子的 120 个 d 能带。$LaCu_6$ 为补偿金属，能带 149 和 150

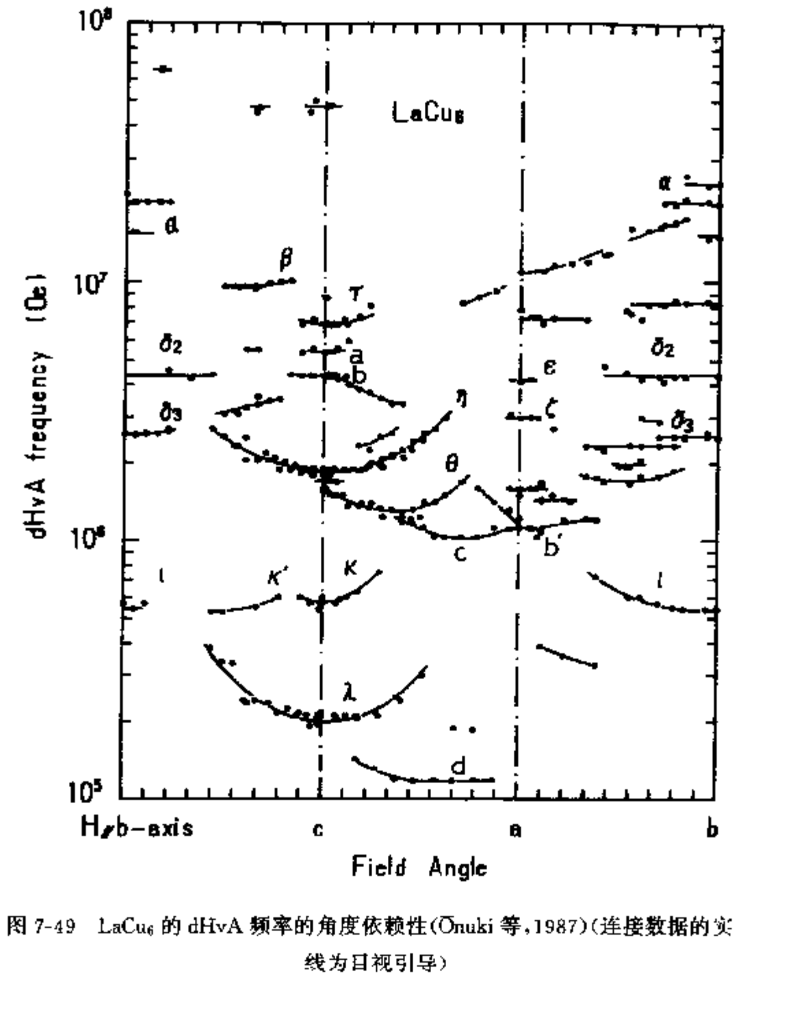


图 7-49 $LaCu_6$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1987)(连接数据的实线为目视引导)

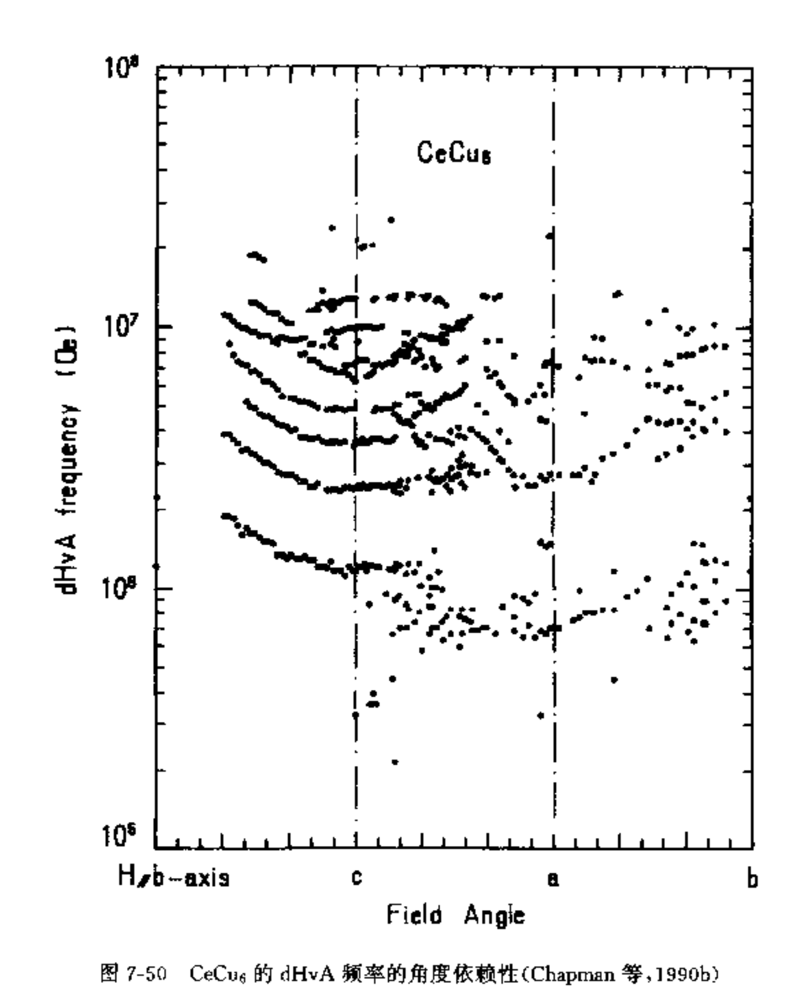


图 7-50 $CeCu_6$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Chapman 等,1990b)

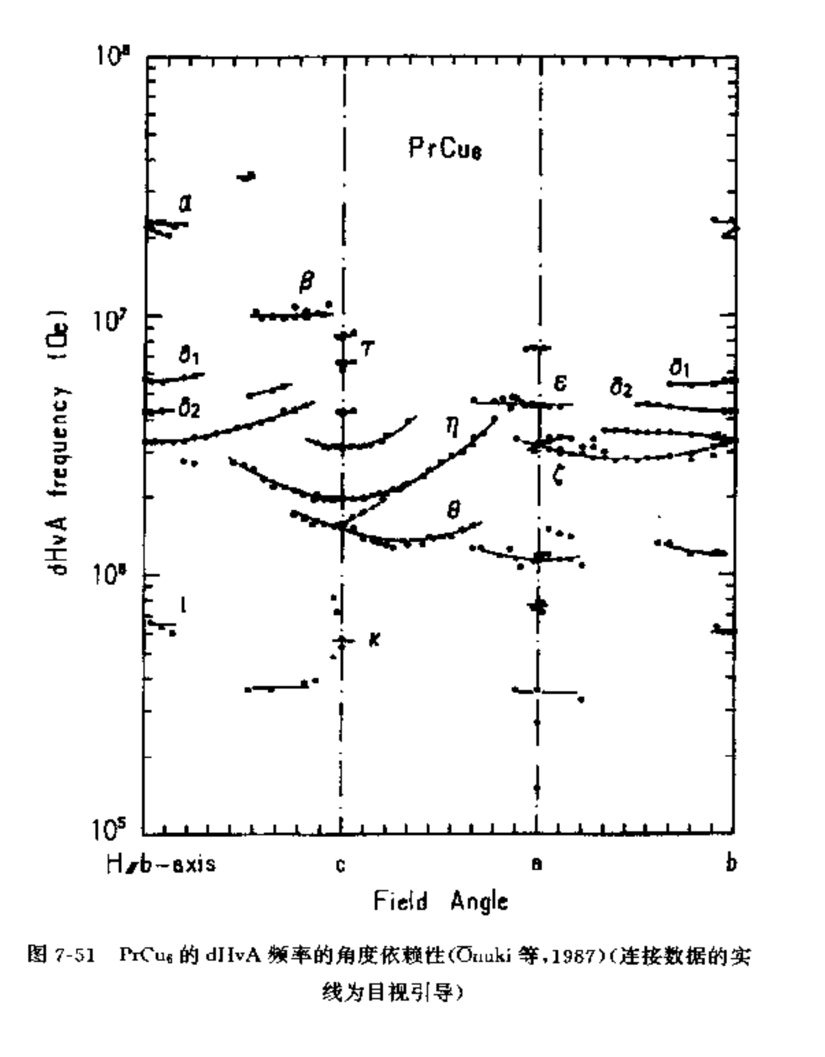


图 7-51　$PrCu_6$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1987)(连接数据的实线为目视引导)

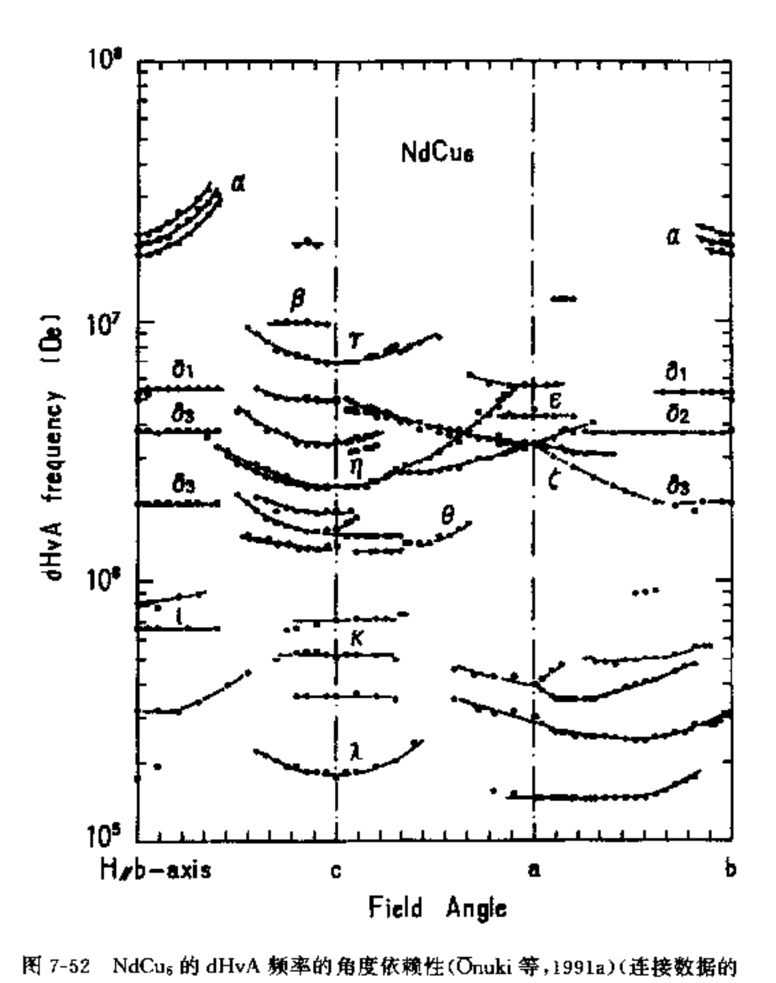


图 7-52　$NdCu_6$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1991a)(连接数据的实线为目视引导)

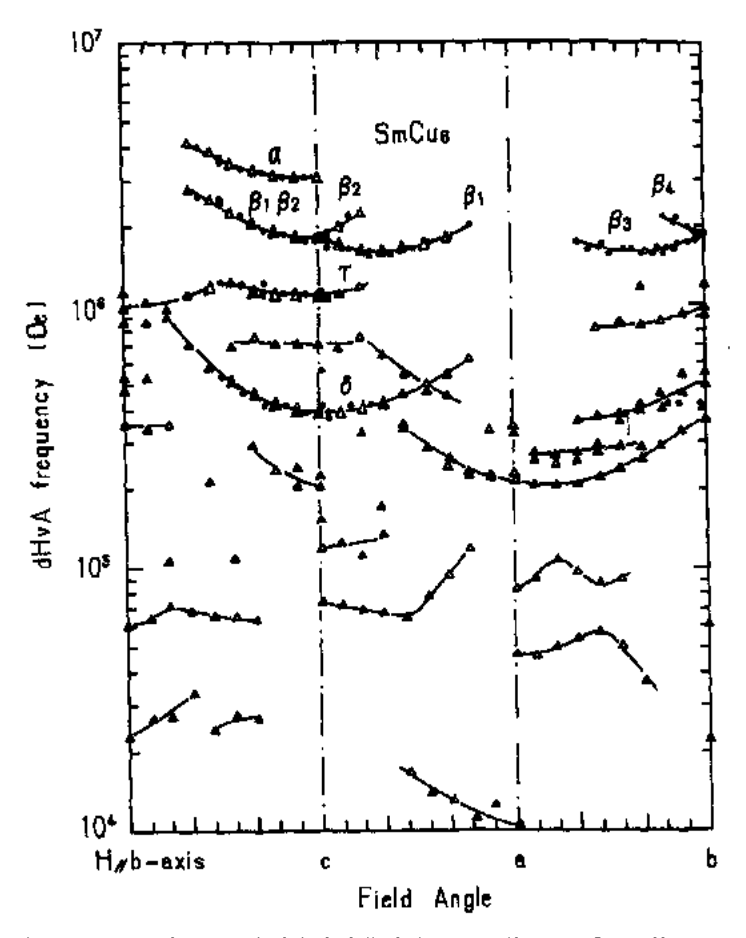


图 7-53　$SmCu_6$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Endoh 等,1987;Ōnuki 等,1990b)
(连接数据的实线为目视引导)

具有空穴费米面面能带 151 和 152 具有电子费米面。理论费米面的数目很多且具有波纹状费米面和凸,凹曲率的特点,并沿 c 轴伸长。从极值轨道的数值和角度依赖性可以确认大部分实验的 dHvA 分枝,如图 7-54 所示。最大的轨道相应于 α 枝,为棒球手套状 151 电子轨道的腹部轨道。在 b 轴的理论 dHvA 频率为 2.06×10^7Oe 与约为 2×10^7Oe 实验值的相符很好。

$LaCu_6$ 的计算电子比热系数为 6.2mJ/(K^2·mol),几乎与 8mJ/(K^2·mol)的实验值相同。因此,检测到的质量数值小,落在 $0.076m_0$ 到 $2.50m_0$ 的范围,反映了 Cu 的 4s 为主要成分。

另一方面,$PrCu_6$ 和 $CeCu_6$ 的回旋质量比 $LaCu_6$ 的质量分别大 2 及 40 倍,对 $NdCu_6$ 和 $SmCu_6$ 未发现质量增强,如图 7-55 所示(Ōnuki 等,1988)。面零场下的 $PrCu_6$ 和 $CeCu_6$ 的电子比热系数分别为 16 和 1600mJ/(K^2·mol)。这些数值可与 $LaCu_6$ 的 8mJ/(K^2·mol)相比较(Takayanagi 等,1988;Satoh 等,1989)。

磁场似乎使 $CeCu_6$ 近藤点阵效应引起的大质量强烈地减小。低温下的比热系数 γ 强烈地依赖于磁场的大小和方向(Amato 等,1987;Satoh 等,1989),Amato 等在外磁场沿最

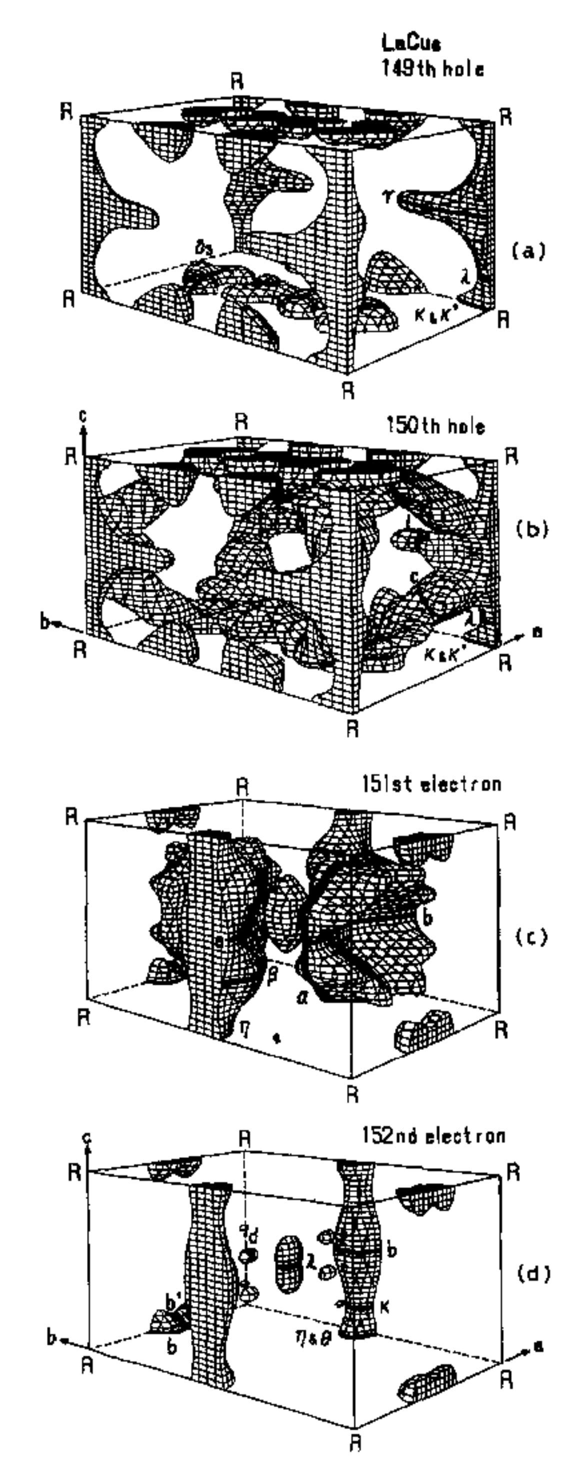


图 7-54 $LaCu_6$ 中(a)149 能带空穴,(b)150 能带空穴,(c)151 能带电子和(d)152 能带电子相联系的费米面(Harima 等,1991)(粗实线相应于观察到的轨道)

敏感的方向 c 轴测量的实验结果示于图 7-56。应注意,沿 a 及 b 轴难向的磁场效应微弱。在最高磁场达 7.5T 作用下,即几乎相应于 dHvA 测量的起始磁场,γ 值减小到 500 $mJ/(K^2 \cdot mol)$。此数值与上述质量增强比值 40 大致相符。

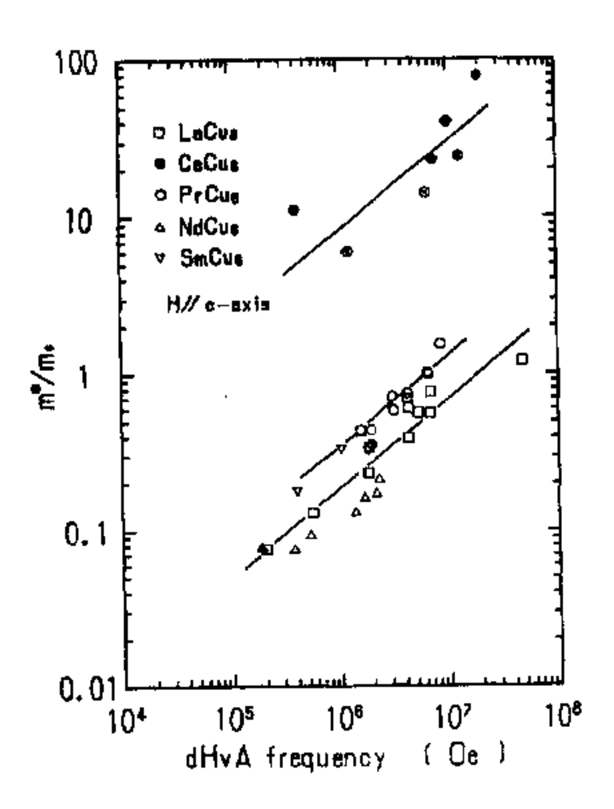


图 7-55　RCu_6 中的回旋质量相对于 dHvA 频率(Ōnuki 等,1988)的关系(实直线为目视引导)

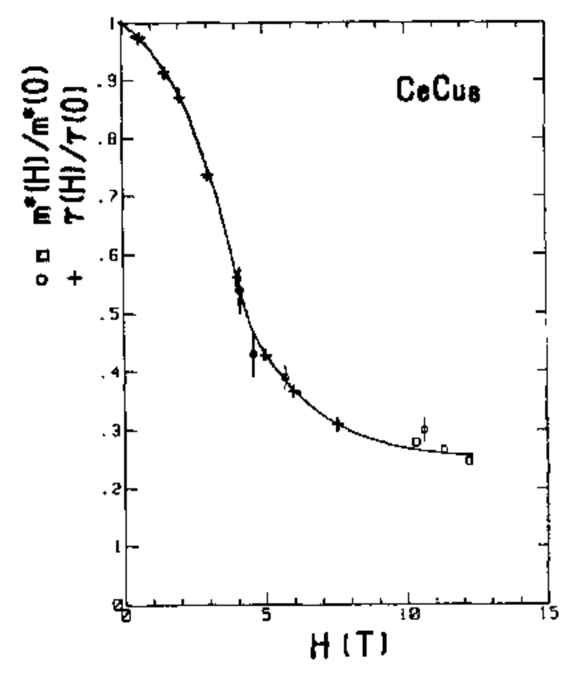


图 7-56　归一化的回旋质量 $m^*(H)/m^*(0)$(Chapman 等,1990a)和比热系数 $\gamma(H)/\gamma(0)$(Amato 等,1987)的磁场依赖性。零场回旋质量的估计值为:dHvA 频率 $F=1.20\times10^6$Oe(空心圆)时,$m^*(0)=20$ 及 $F=1.034\times10^7$Oe 时,(方形)$m^*(0)=120$(比热系数的结果用十字表示,实线为目视引导)

Chapman 等(1990a)研究了两个 dHvA 分枝回旋质量的磁场依赖性,其磁场沿 c 轴。对于 1.2×10^6Oe 的 dHvA 枝,4.1T 时的质量 $11m_0$,在 10.6T 时下降到 $6.0m_0$。对于 1.03×10^7Oe 的另一枝,10.3T 时的 $34.6m_0$ 在 12.2T 时下降到 $29.6m_0$。这些结果示于图 7-56。这里,零场回旋质量是假设的,以使 $m_c^*(H)/m_c^*(0)$ 比与 $\gamma(H)$ 的磁场依赖性符合。由于磁场范围有限而窄,故难以确定两者的磁场依赖关系是否相同。应注意,在难轴,磁场对回旋质量的影响应较弱以与 $\gamma(H)$ 一致。

Chapman 等断定,$CeCu_6$ 的费米面不能很好地用局域密度近似的 LMTO 能带计算来描述,其中包括了能带态或离子实状态的 f 电子。需要进行其他能带计算和期望有更多的实验 dHvA 数据,特别是在 b 轴附近的数据。

• p.600 •

在约为 5K 的近藤温度之上,$CeCu_6$ 的弹性常数温度依赖性呈现出软化效应,这是由于四极-应变相互作用与晶体电场态相联系。5K 以下纵向 C_{11} 和 C_{33},又表现出软化,这反映了重费米子态的发展。如图 7-57 所示,在低于 300mK 的低温下,C_{33} 模的磁场依赖性表现出明显的振荡行为(Goto 等,1988b)。2T 时的反常与赝磁转变相关。在 4T 以上直至 8.5T 的范围,振荡的周期不与 1/H 成正比。在讨论 $CeCu_2$ 的数据时曾提到过,其原因还不清楚。

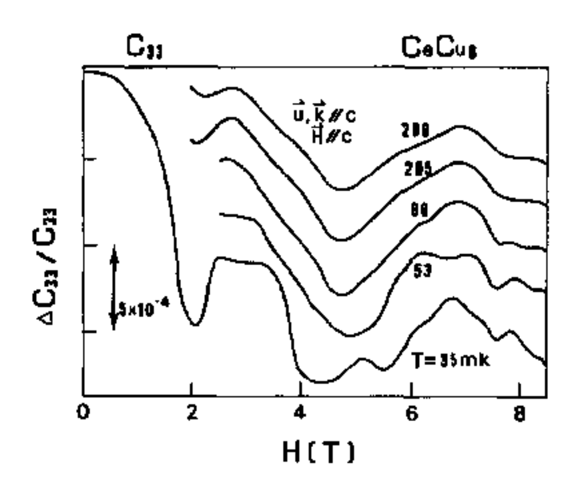


图 7-57 $CeCu_6$ 的弹性常数 C_{33} 模的磁场依赖性(Goto 等,1988b)

$SmCu_6$ 的费米面与 $LaCu_6$ 不同。一个可能是 $SmCu_6$ 的费米面包含了反映小磁布里渊区的小表面。另一可能是主要费米面可能是一个复杂的面而没有简单的极值截面。对这种情况,本实验只给出费米面的一部分。

7.4.2.8 $CeRu_2Si_2$

$CeRu_2Si_2$ 具有 $ThCr_2Si_2$ 型四角晶体结构,每个元胞一个分子。此物质被认为是非磁近藤点阵化合物。反映其低的近藤温度,约 20K,此物质有大的电子比热系数,350mJ/(K^2·mol)(Besnus 等,1985)。

图 7-58 表出 dHvA 频率的角度依赖性(Lonzarich,1988)。在整个角度范围中可观察

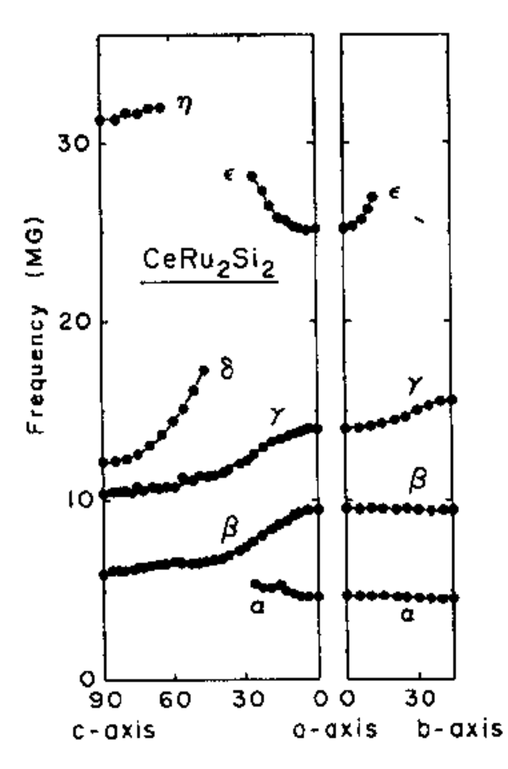


图 7-58 $CeRu_2Si_2$ 的 dHvA 频率的角度依赖性(Lozarich,1988)(连接数据的实线为目视引导)

到β和γ枝,说明了近似球形的费米面。相应的回旋质量小,为自由质量 m_0 的量级。另一方面,在 a 轴附近观察到的ε枝的回旋质量有大的数值,等于 $20m_0$。当沿 c 轴加入磁场时,赝磁转变发生在约 80kOe。但并不由此使β和γ枝的费米面形貌发生可觉察的变化。由于没有 $LaRu_2Si_2$ 的 dHvA 数据,不能讨论 $CeRu_2Si_2$ 与 $LaRu_2Si_2$ 费米面在形貌上的关联。但有一点是清楚的,相应于观察到的大γ值的具有大质量的费米面尚未被观察到。

Zwicknagl 等(1990)进行的能带计算提出有四个中心为 Z 点的闭合空穴费米面和一个复杂的多连接的面。前三个小的封闭费米面被确定为α,β和γ枝,而δ,ε和η枝为与多连接面相联的颈状轨道。这里,Ce 的 4f 电子与 Ru 的 d 电子有强烈的杂化。

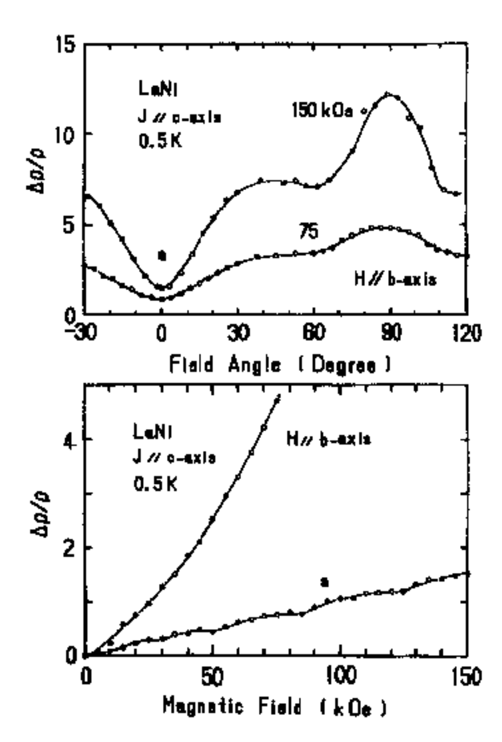
应注意,在典型的近藤点阵化合物 $CeCu_2Si_2$ 中曾观察到 dHvA 振荡(Hunt 等,1990),其晶体结构与 $CeRu_2Si_2$ 相同。在 0.7K 以下超导与非常弱的反铁磁有序共存于此材料中。虽然只观察到部分费米面,检测到的载流子具有小的质量,为 $5m_0$。从大的电子比热系数值,1000mJ/(K^2·mol)来判断,此材料中应有质量大得多的载流子。Sticht 等(1986)用近藤点阵处理铈的 4f 电子并采用 LDA 势参量,计算了 $CeCu_2Si_2$ 的能带。Harima 及 Yanase(1991)亦计算了 $LaCu_2Si_2$ 和 $CeCu_2Si_2$ 的能带结构。至于观察到的部分费米面,看来计算的 $LaCu_2Si_2$ 费米面比 $CeCu_2Si_2$ 的巡游 f 电子费米面与实验相符的更好。为弄清真实情况,精确的实验是重要的。

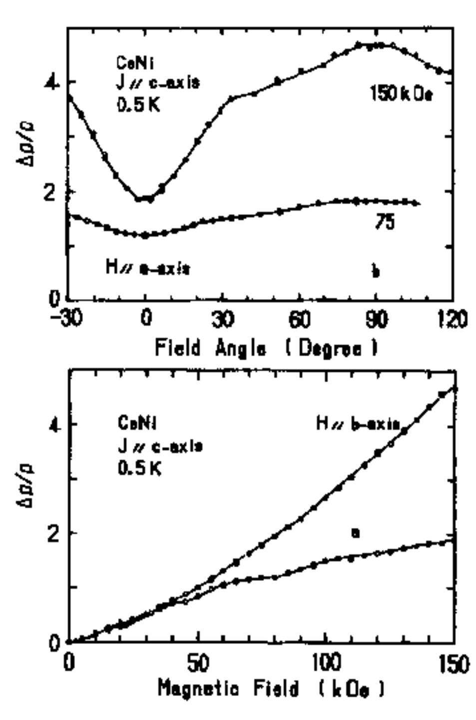
7.4.2.9 RNi

RNi 结晶为正交结构。CeNi 可归为有趣的价起伏系统,与 $CeSn_3$ 和 $CePd_3$ 相似。其近藤温度约为 150K(Gignoux 等,1983)。

图 7-59 和图 7-60 分别表出 LaNi 和 CeNi 的横向磁电阻的典型角度依赖性(Maezawa 等,1989;Ōnuki 等,1989a)。CeNi 的磁电阻几与 LaNi 的相同。LaNi 在 75kOe 时的磁电阻在形状与数值上与 150kOe 时 CeNi 的磁电阻相似。在其他平面,LaNi 与 CeNi 的行为也相似。在广阔的角度范围中磁电阻随磁场增大;只在几个特殊的磁场与电流取向例外。这些行为让我们设想 LaNi 和 CeNi 均为补偿金属且有相似的费米表面。沿 b 及 c 轴存在着开放轨道。

图 7-61 和图 7-62 分别为 LaNi 和 CeNi 的 dHvA 频率的角度依赖性(Maezawa 等,1989;Ōnuki 等,1989a)。当磁场沿 LaNi 的 b 轴时,处于 4.10×10^7Oe 的α枝和处于 1.40×10^7Oe 的β枝相应于CeNi中α和β枝,虽然α和β枝的角度范围在这两种化合物中各





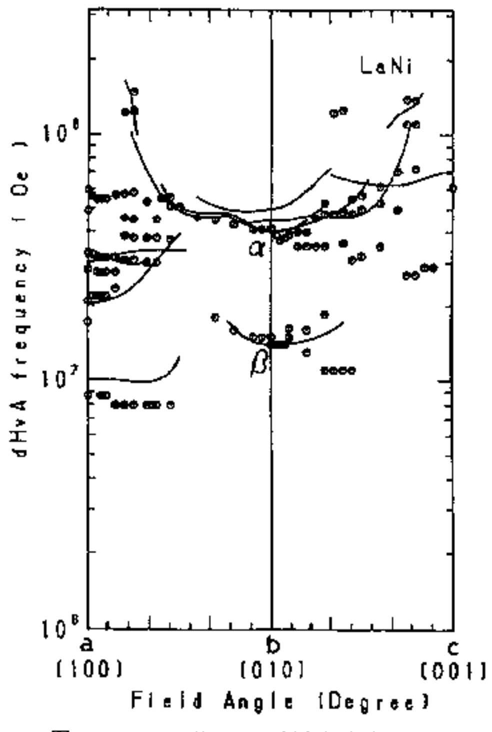


图 7-59 LaNi 的磁电阻的角度和磁场依赖性(Ōnuki 等,1989a)(连接数据的实线为目视引导)

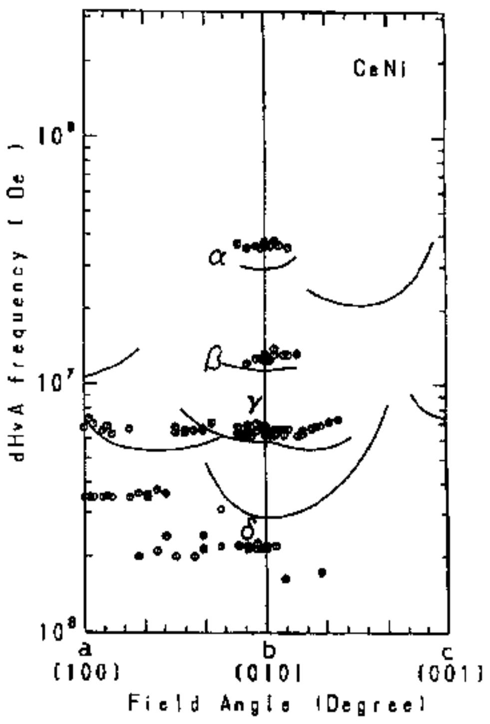


图 7-60 CeNi 磁电阻的角度和磁场依赖性(Ōnuki 等,1989a)(连接数据的实线为目视引导)

图 7-61 LaNi 的 dHvA 频率的角度依赖性(Maezawa 等,1989)(实线为能带计算结果)(Yamagami 及 Hasegawa,1991a)

图 7-62 CeNi 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ōnuki 等,1989a)(实线为能带计算结果)(Yamagami 及 Hasegawa,1991a)

不相同。再者，沿 CeNi 的 b 轴还观察到另两个 γ 和 δ 枝。从这些实验结果，Ōnuki 等断定 CeNi 的费米面与 LaNi 的相似，因而在 CeNi 中的 f 电子几乎是局域的。CeNi 中 α 和 β 枝的回旋质量分别为 $10.3m_0$ 和 $8.91m_0$。LaNi 中相应的质量分别为 $1.73m_0$ 和 $0.93m_0$。CeNi 的回旋质量比 LaNi 的约大 10 倍。大致上与电子比热系数一致。在 CeNi 中为 65 或 85mJ/(K^2·mol)，而在 LaNi 中仅为 5mJ/(K^2·mol)(Gignoux 等，1983；Ishikawa 等，1987)。

Yamagami 及 Hasegawa(1991a)在局域密度近似的框架内，用相对论 APW 方法计算了 LaNi 和 CeNi 的能带结构，计算中从开始就通过自洽迭代过程计入了自旋-轨道互作用。图 7-61 和图 7-62 中的实线为理论结果。实验观察到的分枝几乎与计算的一致。这里，CeNi 的 f 电子作为巡游电子处理。LaNi 和 CeNi 中各枝的来源分别示于图 7-63 和图 7-64 中。LaNi 中能带 19 和 20 的费米面分别属于空穴和电子。CeNi 的能带 20 和 21 分别属于空穴和电子。两种物质为补偿金属，具有相同的电子和空穴载流子数且具有多连接的费米面，有利于沿 b 及 c 轴观察到的开放轨道。因此，LaNi 与 CeNi 具有几乎相同的 α 和 β 枝的 dHvA 频率的事实是偶然的。因为二者的费米面并不相同。由于用目前的能带计算解释了主要的 dHvA 分枝，可认为 CeNi 的 4f 电子形成了与 $CeSn_3$ 同样形式的巡游 4f 能带。

各向异性铁磁的 PrNi(T_C=20K)的 dHvA 实验证明了其费米面大致与其 LaNi 的相似(Maezawa，1990)。

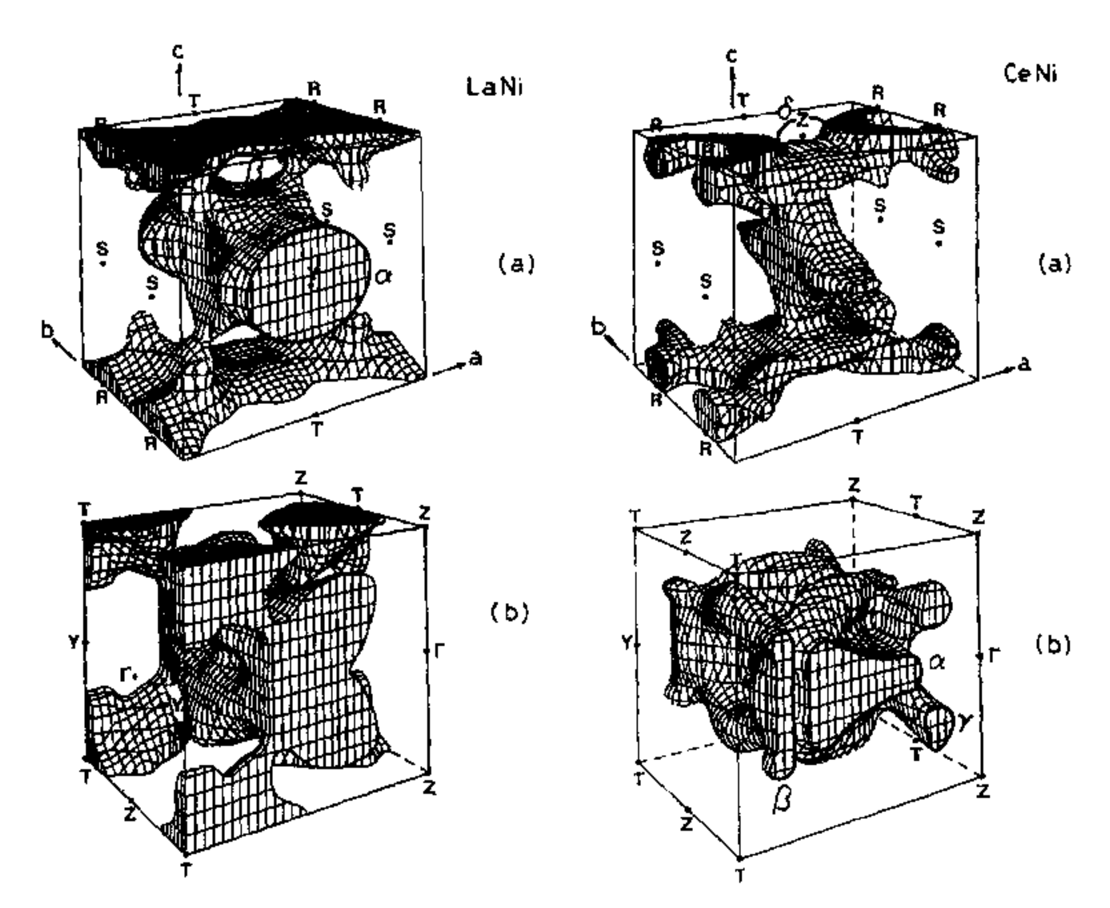


图 7-63　LaNi 中(a)能带 19 及(b)能带 20 的空穴和电子费米面(Yamagami 及 Hasegawa，1991a)

图 7-64　CeNi 中(a)能带 20 及(b)能带 21 的空穴和电子费米面(Yamagami 及 Hasegawa，1991a)

LaNi 和 CeNi 的 dHvA 研究提供了一个重要的经验，当每个单胞中 Ce 原子数为偶数时，甚至在巡游 4f 能带模型中，La 和 Ce 化合物可有相似的能带。横向磁电阻在特征上也十分相似。进行仔细的能带计算和精确的实验研究是重要的。

在表 7-3 中我们总结了价起伏材料 $CeSn_3$ 和 CeNi 中各个能带的质量增强因子 m_c^*/m_b 及 γ/γ_b。虽然 $CeSn_3$ 和 CeNi 的能带质量及 4f 特征的程度不同，二者的质量增强因子相似，数值不大，小于 5。在此意义上，价起伏的 Ce 化合物与观察不到 4f 能带的近藤点阵化合物是不同的。

表 7-3　$CeSn_3$ 和 CeNi 各轨道的质量增强因子 m_c^*/m_b 和 γ/γ_b

	m_c^*/m_b					γ/γ_b
$CeSn_3$	γ	β	δ	α	ε	
	1.9	2.7	2.7	2.4—4.2	1.6	3.4
CeNi	δ	γ	β	α		
	2.6	3.4	2.4	3.9		4.6—6.0

7.4.3　铀金属间化合物，5f 系

对一些铀化合物最初的 dHvA 实验是由阿贡国家实验室的小组进行的。能带计算弄清了 URh_3，UIr_3，UGe_3 及 U 的费米面。也获得了 U_3As_4，U_3P_4，UPd_3 及 UAl_2 的一些实验数据。详情可参阅 Arko 等人写的优秀的评述文章(Arko 等，1985)。

• p. 608 •

以后，在英国和日本对铀化物进行了更广泛的 dHvA 实验，其中包括了重费米材料。在本节将描述 UPd_3，UPt_3，UB_{12}及 UC 的费米面性能。应注意，对 UGe_3(Hasegawa，1984)和 U(Yamagami 及 Hasegawa，1990)进行了仔细的能带计算。对 U_3P_4 的 dHvA 实验检测到一个新的分枝(Takeda，1990)

7.4.3.1　UX_3(X＝Pd 及 Pt)

UPd_3 为具有每个单胞 16 个原子的六角(Ni_3Ti 型)结构。此物质为观察到晶场激发态的 U 化合物之一，说明有局域 5f 电子的可能。UPd_3 在 6.5K 显示出磁相变，被认为是归因于四极有序(Puyers 等，1980)。

UPt_3 也结晶为六角($MgCd_3$ 型)结构。其是人们熟知的与 UAl_2 相似的自旋起伏材料，在比热中有 $T^3 \ln T$ 项(Stewart 等，1984)。与 $CeCu_6$ 或 UBe_{13}的类近藤性能相比，电阻率为正常的。此物质的最有趣的性能集中在可能的三重超导性能上，表明在超导的上临界场相图中存在着多相结构(Taillefer，1990)。为了弄清楚其反铁磁自旋起伏和超导性，阿姆斯特丹小组对 $U(Pt_xPd_{1-x})_3$ 合金系进行了详尽的研究(de Visser 等，1988)。

图 7-65 示出了 UPd_3 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ubachs 等，1986)。

对 UPd_3 进行了 LMTO 能带计算，其中 $5f^2$ 电子被作为原子实状态来处理(Norman 等，1987)，图 7-65 中的实线为能带计算的结果。大的 α 枝相应于能带 2 的中心位于 Γ 的空穴。一个小的 β 枝必然是能带 1 的以 Γ 为中心的空穴。仅有的另一个闭合枝 γ 为能带

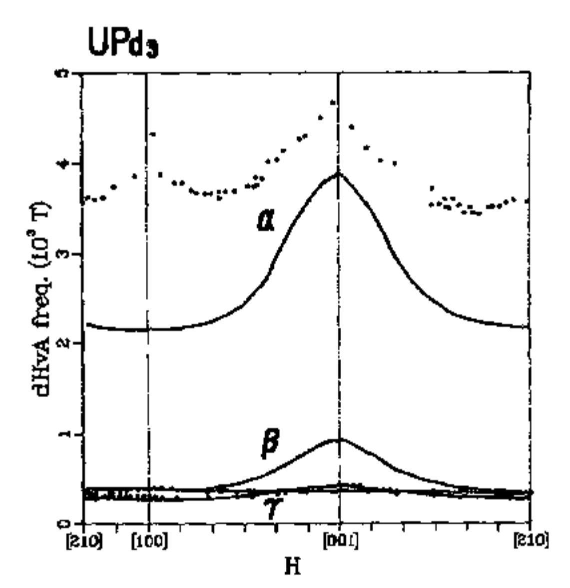


图 7-65 UPd_3 的 dHvA 频率的角度依赖性(Ubachs 等,1986)[实线为能带计算的结果(Norman 等,1987)]

5 的 H 附近的电子。在所有的三枝中必须将费米能向下移动以达到吻合。能带 1 移动 10mRy,能带 2 移动 4.5 mRy 能带 5 为 5 mRy。

检测到的回旋质量具有通常的 d 能带特点,范围是从 $0.5m_0$ 到 $2.0m_0$。大多数占据态密度来自 Pd 的 d 电子。占据的 U-d 态伸展在整个 Pd 带的宽度内。原则上,观察到的能带相似于 $ThPd_3$ 的能带。为得到更好的定量一致,看来须包括 c-f 混合效应。

图 7-66 表出 UPt_3 的 dHvA 频率的角度依赖性(Taillefer 等,1987;Lonzarich,1988)。dHvA 实验是在低温范围,150mK 至 20mK 间和高场范围,40kOe 和 115kOe 间进行的,以便检测大质量的载流子。当磁场在基平面中时检测到了 dHvA 枝,但当磁场沿 c 轴时检测不到,可能是由于较大的质量和/或曲率因子问题。

· p. 609 ·

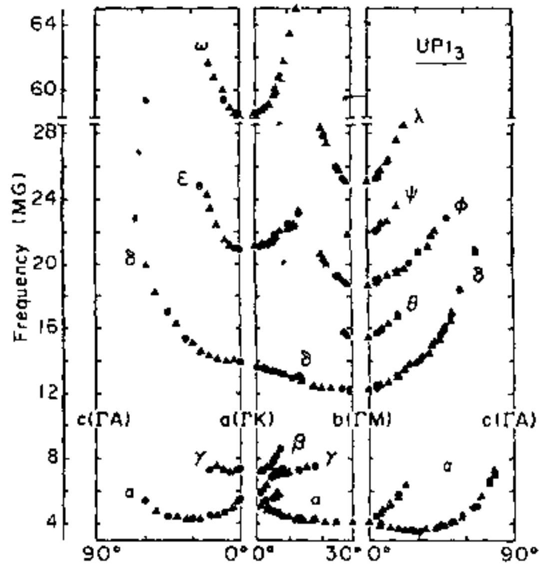


图 7-66 UPt_3 中 dHvA 频率的角度依赖性(Lonzarich,1988)

图 7-67 示出 LAPW 法计算的在高对称平面中的费米面的截面积(Oguchi 等,1987)。此材料为补偿金属,计算得到的费米面包含了中心在 Γ 的三个闭合电子面(轨道 1,2 和 3),围绕 K 的一个闭合电子面(轨道 3)及在上平面 AHL 的中点附近的两个空穴管(轨道 4 和 5)。围绕 Γ 点的电子面主要有 U 的 f 特征。而在 H 和 L 附近的空穴管形费米面有强烈的与 Pt-d 态的杂化。在围绕 K 的电子面的杂化则在二者之间。

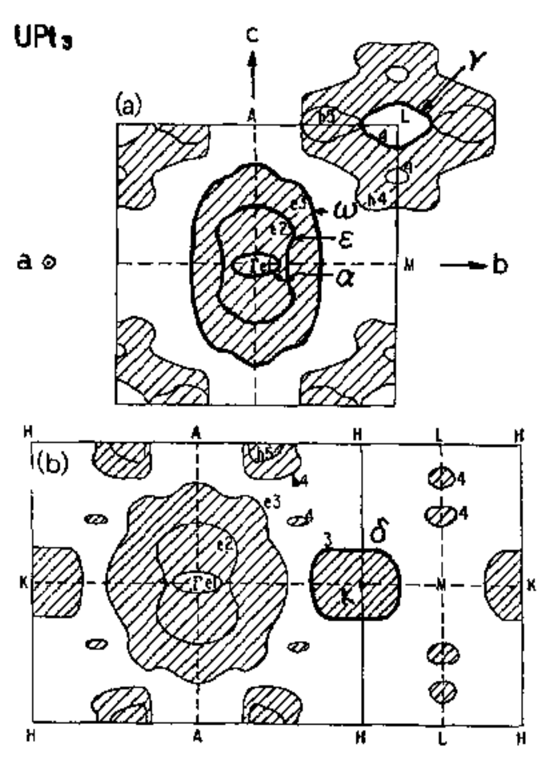


图 7-67 UPt₃ 的费米面截面,示出三个 Γ 为中心的电子表面,围绕 K 的一个电子面及在布里渊区外测区附近的两个空穴面(Oguchi 等,1987)

检测到的 dHvA 枝 α,γ,δ,ε 及 ω 被认为是分别相应于 Γ(e1),L(e4),K(e3),Γ(e2)及 Γ(e3)。费米面的主要特征看来与能带计算结果相符,虽然理论预期的一些费米面未能在实验上观察到。主要原因在于大的质量,因其比热系数为 420mJ/(K^2 · mol)。以后采用了几种更复杂的能带计算技术以改进 UPt_3 的能带计算(Wang 等,1987;Christensen 等,1988)。然而,仍须移动费米能,直至 2mRy,以达到理论和实验的定性相符。正如我们在讨论 CeSb 和 $CeSb_3$ 时所见,还需要进行更多的理论和实验工作才能对通常的 5f 能带计算能否解释观察到的费米面给出结论。

· p. 610 ·

UPt_3 的回旋质量在 $25m_0$ 至 $90m_0$ 的范围中。由于直至场强达 100kOe 比热的线性系数具有小的磁场依赖性,预期质量没有明显的磁场依赖性。质量增强因子分布均匀,约为 20,且与 γ/γ_b 相符,示于表 7-4。

表 7-4 UPt_3,UB_{12}及 UC 中各轨道的质量增强因子 m_c^*/m_b 和 γ/γ_b

	m_c^*/m_b					γ/γ_b
UPt_3	α	γ	δ	ε	ω	
	19	40	23	24	21	21
UB_{12}	γ	η	ζ	β	α	
	0.9	1.6	1.1	1.2	1.0	1.1
UC	e_1	h_1				
	1.4	1.7				4.2

UPt_3的赝磁转变发生于约20T(Kouroudis等,1987)。C_{11}纵向声波在此转变附近表现出一个明显的软化。横向C_{66}的振荡在此转变时有一个非寻常的周期,没有1/H的依赖性。其原因尚不清楚。

7.4.3.2 UB_{12}

UB_{12}为一个立方RB_{12}型的化合物,其中R为重稀土元素U,Pu,Np,Y或Zr。此物质有高的熔点2235℃,且为一共熔材料。过去的磁化系数的数据表现出泡利顺磁性,虽然U原子间的距离5.28Å超过Hill极限值3.4Å(Troc等,1971)。

由于磁电阻在宽的磁场范围中增加,此材料被认为是补偿金属(Ōnuki等,1990d)。但沿〈110〉的磁电阻在高场下饱和,服从$H^{0.7}$依赖性。此结果意味着有开放轨道,指向〈100〉方向。

图7-68示出了在{100}和{110}平面的dHvA频率的角度依赖性(Ōnuki等,1991b;Matsui等,1991)。在广泛的10^6Oe及10^8Oe间的频率区域观察到15个分枝。

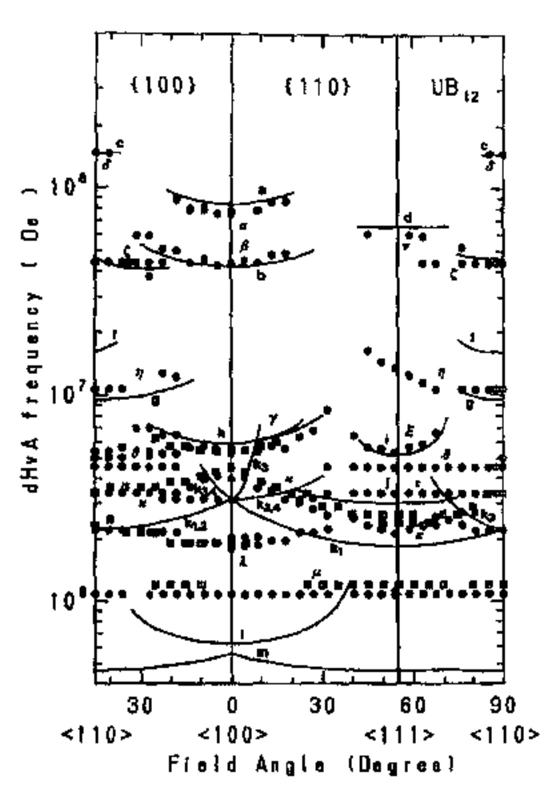


图7-68 UB_{12}中dHvA频率的角度依赖性(Ōnuki等,1991b)[实线为能带计算的结果](Yamagami及Hasegawa,1991b)

• p. 611 •

将实验结果与能带结构进行了比较。曾报道了两个能带计算(Harima等,1990b;Yamagami及Hasegawa,1991b),后一计算与实验结果的一致较好。因此我们引用后一能带计算的结果。因与B-2p电子有强烈的杂化,U-5f能带有约0.2Ry的大带宽。J=5/2为主要成分的巡游5f电子的两个宽能带跨过费米能。这两个能带使UB_{12}成为补偿金属,与磁电阻的结果相符。如图7-69(a)所示,能带24中的空穴费米面为一个沿〈100〉方向有隧道

的立方体，存在于 fcc 布里渊区中的 Γ 点，并沿〈111〉方向具有细长的臂，从而形成一个多连接费米面。另一方面，能带 25 中的电子费米面也是一个多连接的面，示于图 7-69(b)。在 X 点具有空的隧道的圆柱形费米面各部分相互被扁平的臂连接，臂轴沿〈110〉方向，有利于〈100〉方向的开放轨道。再者，中心在 Γ 的小球形费米面为能带 25 的电子费米面。dHvA 各分枝的来源示于这些图中。图 7-68 的实线为 Yamagami 及 Hasegawa 的能带计算的结果，与实验符合得很好。

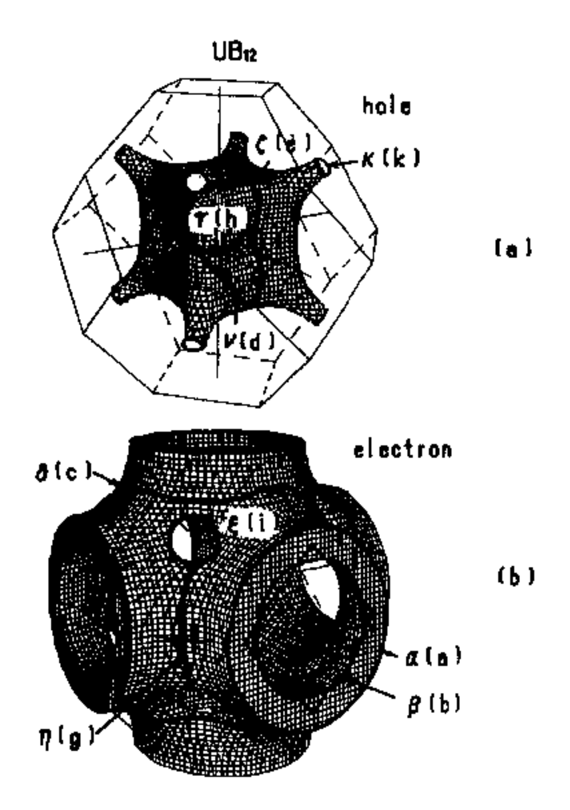


图 7-69 计算的 UB_{12} 中(a)空穴和(b)电子费米面(Yamagami 及 Hasegawa，1991)

回旋质量在 $0.6m_0$ 至 $2.8m_0$ 的范围。例如 α 和 β 枝分别为 $1.88m_0$ 和 $1.93m_0$。相应的理论值分别为 $1.9m_0$ 和 $1.6m_0$。实验回旋质量几乎与理论值相等。电子比热系数为 20mJ/(K^2 · mol)(Kasuya 等，1990)，而根据计算的能态密度得到的相应数值为 18mJ/(K^2 · mol)。UB_{12} 的质量增强因子非常小。UB_{12} 中的 5f 电子的行为类似于 3d 金属间化合物中的 3d 巡游电子。

7.4.3.3 UC

人们熟知的核燃料，NaCl 型的碳化铀 UC，由于其非寻常的性能，如高熔点 2507℃、高硬度、高脆性和金属性导电(Holleck 及 Kleykamp，1987)，而引起人们的兴趣。因其晶体结构简单，此化合物适于 4f 电子性质的基础研究。

· p. 612 ·

在整个角度范围 UC 的磁电阻随磁场增大而增加，表现为 $H^{1.7}$ 的磁场依赖关系(Ōnuki 等，1990c)。根据此性能可以得到结论：UC 为补偿金属。

图 7-70 示出了其 dHvA 频率的角度依赖性。用圆和三角表示的数据代表标定为 h_i 和 e_i 的不同分枝($i=1,2$ 及 3)。由于 h_i 枝在〈111〉方向为简并的,可认为他们来源于旋转椭球形的三个费米面,中心位于 fcc 布里渊区的三个 X 点,旋转轴沿 Δ 轴。为了重现 dHvA 枝,确定了平行和垂直于 Δ 轴的两个椭球主半径,k_1 和 k_2,其值分别为 $k_1=0.141(2\pi/a)$ 和 $k_2=0.275(2\pi/a)$。椭球的体积 Ω_h 为 $0.0447(2\pi/a)^3$。故三个椭球中包含的总载流子浓度为 0.067/单胞。

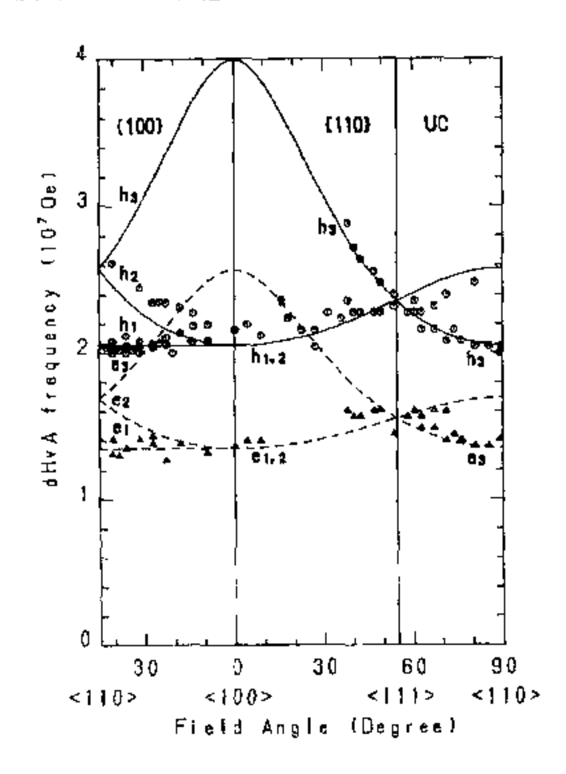


图 7-70 UC 的 dHvA 频率的角度依赖性。实线与虚线表示基于椭球费米面的计算结果(Ōnuki 等,1990c)

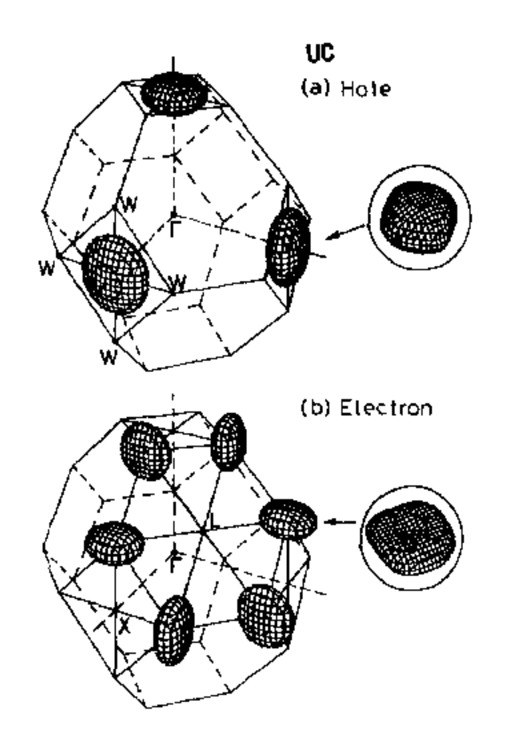


图 7-71 UC 中椭球形的(a)空穴和(b)电子费米面(Ōnuki 等,1990c)。圆包围的费米面基于 Hasegawa 及 Yamagami(1990)的能带计算

e_i 枝有相似的对称性。Ōnuki 等(1990c)试探性地假设,在每个 X 点有其他旋转椭球,其半径分别为 $k_1=0.116(2\pi/a)$ 和 $k_2=0.221(2\pi/a)$。单个椭球的体积 Ω_e 为 $0.0236(2\pi/a)^3$。应注意,Ω_e/Ω_h 比为 0.528,非常接近于 1/2。其与 1/2 的小偏差是来源于椭球模型的粗糙引起的简单误差或是意味着还有尚未观察到的其他费米面,尚不清楚。若假设 Ω_e/Ω_h 等于 1/2 以保持补偿性,e_i 椭球数应为 6。

Hasegawa 及 Yamagami(1990)用局域密度近似描述交换和相关势,采用对称化自洽相对论 APW 方法计算了 UC 的能带结构和费米面。UC 为半金属,具有每单胞 0.068 空穴和补偿的电子数。与实验值相符得很好。此结果与以前的能带计算(Freeman 及 Koelling,1977;Weinberger 等,1979)不同。其原因还不清楚。

费米面包含中心位于 X 点的 C-2p 价带的三个空穴费米面和中心在 W 点的 U-5f 导带的六个电子费米面,如图 7-71 所示。空穴费米面几乎像一个旋转轴沿 Δ 轴的旋转椭球。电子费米面也像一个旋转轴沿 Z 轴的旋转椭球,但在面的中部有一凹陷,如图 7-71 的圆中所示。

沿〈110〉的观察，检测到的两个回旋质量为 0.84m_0(2.05×10^7Oe)和 2.67m_0(1.35×10^7Oe)。它们显然分别来源于空穴和电子费米面。在〈110〉相应的能带质量分别为 0.5m_0(1.98×10^7Oe)和 1.9m_0(1.26×10^7Oe)。虽然实验的回旋质量比理论值大，但能带理论正确地预言了观察到的趋势。计算的总能态密度为每单胞 28 状态/Ry，相应的电子比热系数为 4.8mJ/(K^2·mol)，此值约为实验值 20mJ/(K^2·mol)的 25%(Westrum 等，1965)，意味着有效质量的平均增强因子约为 4。这说明未观察到的围绕〈100〉的电子的 dHvA 信号的那部分具有大的质量，大于 10m_0，这就是在本实验中它们未被观察到的主要原因。

表 7-4 概括了 UPt_3，UB_{12}和 UC 中每个轨道的质量增强因子 m_c^*/m_0 和 γ/γ_b。

7.5　探测费米面的其它方法

7.5.1　正电子湮灭

正电子湮灭技术也是获得金属中的能带结构，电子波函数和费米面形貌的信息的有用手段。当一个正电子注入到金属中时，将很快地失去其动能而慢化到热能 k_BT。室温下的热能化的时间为 10^{-12}秒的量级，比正电子的寿命 10^{-10}秒短两个数量级。正电子湮灭技术的优点在于它适用于不很纯的样品。但正电子容易捕获在晶体缺陷中，如空位或负电荷的杂质。实际上正电子湮灭技术最常用于检测晶体缺陷。因此，为此目的必须采用高质量的样品。

当电子密度低时，正电子与电子形成正电子素，即类氢束缚态时，能量有利。此状态是容易被确认的，由于正电子素湮灭出现一个尖锐的谱。

· p. 614 ·

如图 7-72 所示，注入的正电子湮灭一个电子，然后在近似相反的方向发射一对光子(2γ)，$p_{\gamma1}$和 $p_{\gamma2}$，以满足动量守恒定律。当有关的电子和正电子具有一定的动量时，两个发射出的光子的总动量也是一定的。由于正电子湮灭的能量 $2m_0c^2$ 比费米能大得多，因此可以通过检测两个光子方向相对于共线的微小偏离来确定具有动量 $\boldsymbol{p}$ 的电子-正电子对，而检测可采用对称地位于图 7-72 中心的样品任一侧的与装有符合触合器的电子读出器相

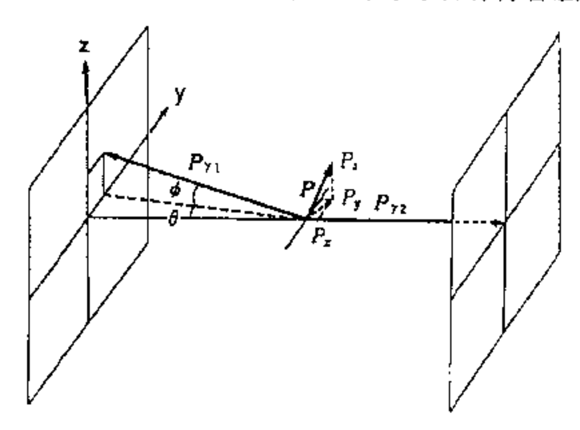


图 7-72　2D-ACAR 装置位形简图

连的两个检测器来完成。此装置可获得在光子方向动量的积分信息。换言之，湮灭辐射的二维角关联谱(2D-ACAR)，$N(p_y,p_z)$为电子-正电子对总动量的动量密度分布$\rho(\boldsymbol{p})$在p_z-p_y平面上的投影。二维角关联可表为下式：

$$N(p_y,p_z) = \int \rho(\boldsymbol{p})\mathrm{d}p_x \tag{7-18}$$

其中p_x为沿2γ衰变的共线轴的动量，而$\varphi=p_z/mc$，$\theta=p_y/mc$为量度两个光子对共线方向微小偏离的角度。

从几个不同投影的2D-ACAR谱，我们可用直接傅里叶重建技术重建三维动量密度分布$\rho(\boldsymbol{p})$。动量密度可写为下式：

$$\rho(\boldsymbol{p}) \propto \sum_{n,k}\left|\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi_+(\boldsymbol{r})\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{7-19}$$

其中$\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})$为电子波函数，$n$为能带指标数，$\boldsymbol{k}$为波矢量，$\psi_+(\boldsymbol{r})$为热能化($\boldsymbol{k}\sim$o)正电子的波函数，$V$为晶体体积，对所有占据电子态求和。

为取得费米面形貌的信息，我们将$\boldsymbol{p}$空间分布$\rho(\boldsymbol{p})$转换为$\boldsymbol{k}$空间分布$n(\boldsymbol{k})$，即通过加入倒波矢量将$\boldsymbol{p}$空间分布压缩到布里渊区中。这称之为Lock-Crisp-West折叠方法(Lock等，1973)，将$\rho(\boldsymbol{p})$周期地叠加在每个倒格点上，如下式所示：

$$n(\boldsymbol{k}) = \sum_{G_i}\rho(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_i) \tag{7-20}$$

其中$\boldsymbol{G}_i$为第i个倒格矢，$\boldsymbol{k}$为第一布里渊区中的波矢。利用Bloch定理，可将$n(\boldsymbol{k})$写为

$$n(\boldsymbol{k}) \propto \sum_{n,k}\theta(\mathrm{E_F}-\mathrm{E}_{n,F})\cdot\int_{\mathrm{cell}}\mathrm{d}r|\psi_+(\boldsymbol{r})|^2|\psi_{n,\boldsymbol{k}(r)}|^2 \tag{7-21}$$

其中$E_{n,k}$为电子处于$\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})$时的能量，$\theta(E_F-E_{n,k})$为如下的阶梯函数：

$$\theta(E_\mathrm{F}-E_{n,k}) = \begin{cases}1 & E_\mathrm{F}\geqq E_{n,k}\\ 0 & E_\mathrm{F}<E_{n,k}\end{cases} \tag{7-22}$$

因此$n(\boldsymbol{k})$有不连续突变，相应于式(7-21)中的积分处于费米面内、外之间的情况。如正电子的密度在空间是均匀的，则式(7-21)对占据的电子态的积分等于1。

图7-73(a)示出了Nb的典型的谱(Kubota等，1990)。图中，45°角为投影对[100]的偏角。图7-73(b)为获得的Nb的第一布里渊区中约化区域动量密度$n(\boldsymbol{k})$的等值线图。空心圆为费米面边。与空心圆处的$n(\boldsymbol{k})$数值相比，暗花纹有较低的密度。这里假设在整个区域中正电子波函数$\psi_+(\boldsymbol{r})$为均匀的。可以清楚地识别三个空穴费米面，他们是中心位于N的椭球和与中心位于Γ点的八面体重叠的多连接臂，并与图7-73(c)中的能带计算的结果(Mattheiss，1970)进行了比较。2D-ACAR的分辨率大致等于布里渊区尺度的百分之十。

对单原子金属或其合金的费米面的研究几乎全都是用2D-ACAR法进行的。至于金属间化合物，成功分析的数目很少。例如，图7-74示出用上述方法得到的V_3Si的空穴费米面(Manual，1982)。此结果与LMTO能带计算的结果一致。

• p. 616 •

如上所述，通常将热能化的正电子作为一个简单的自由粒子平面波来处理。对于难以处理的情况，如包含有d和f电子，需要用基于能带模型更细致的Bloch态来描述正电子态。再者，正电子及周围的电子间的多体关联效应仔细检验。对于低电子密度的系统这点



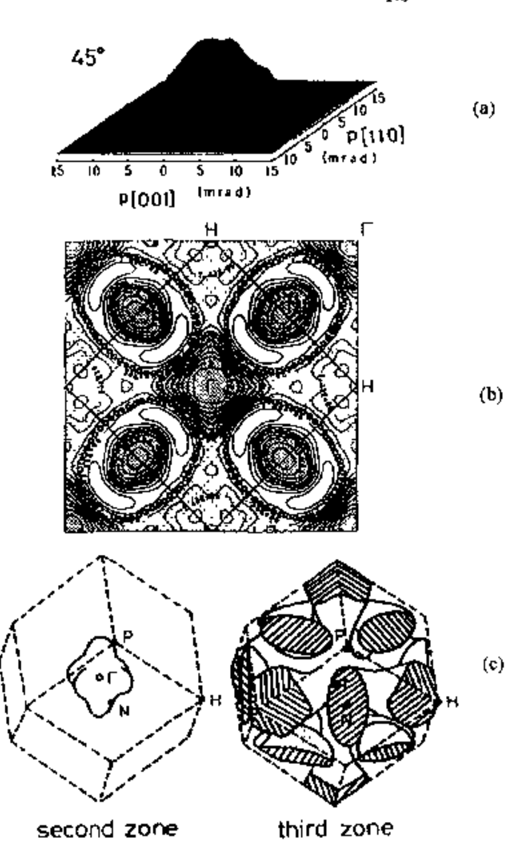


图 7-73 (a)Nb 的典型 2D-ACAR 的谱。角度表示投影对[100]的偏离;(b)Nb 的约化区域动量密度 $n(\boldsymbol{k})$ 的等值线(Kubota 等,1990);(c)Nb 的计算费米面(Mattheiss,1970)

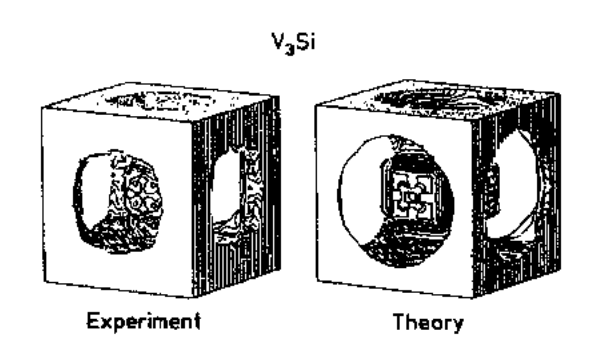


图 7-74 用 2D-ACAR 实验和能带结构计算(Manuel,1982)确定的 V_3Si 的费米面的空穴片

是重要的。如上所述,一个极限情况为正电子素的形成。因此,为了研究强关联电子系统的费米面,如重费米子系统,需要进行仔细的测量和分析。

对强关联 f 电子化合物,如 CeB_6 及 URu_2Si_2 或高 T_c 材料也进行了 2D-ACAR 研究(Tanigawa 等,1989;Rozing 等,1989;Peter 等,1989)。这些化合物中的费米面形貌难以直接从获得的 $n(\boldsymbol{k})$ 数据来确定。例如,用 2D-ACAR 方法得到的 CeB_6 的费米面模型与 LaB_6 的很不相同。这与 dHvA 的结果不一致。如上所述,其原因之一是正电子波函数不是均匀

的。随着正电子波函数与电子波函数不同的重叠。ρ(**k**)的结构可以受到很强烈的形变。

在这种意义上，用此方法难以精确观察相对彻底局域的状态，如 3d 和 f 电子状态。其原因在于它们的波矢在扩展区模型中分散在大的 **k** 范围中。注意，Bloch 态可展开成为

$$\psi_{n,k}(\boldsymbol{r}) = e^{i,\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\sum_{G_i} u_m e^{-iG_i\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7-23}$$

其中 $\boldsymbol{G}_i$ 为倒波矢，$\boldsymbol{k}_i+\boldsymbol{G}_i$ 态以几率 $|u_m|^2$ 出现。再者，因为在 3d 及 f 电子所在的正离子附近正电子波函数的振幅小，因而式(7-19)表示的正电子湮灭强度也弱。

然而，获得更强的正电子源的技术在很快地改进。实际上，现在不是电子，而是正电子在同步辐射中心的储存环中作环流运动，因此正电子衍射技术打开了一个新的纪元。在此意义上，不久的将来正电子湮灭测量可期成为更加有用的技术。

7.5.2 光发射和单色韧致辐射谱学

其他重要方法有角分辨光电子发射谱学(ARPES)和单色韧致辐射谱学(ARBIS)。这些方法可以直接获得单粒子格林函数，因而也可直接确定 **k** 空间的能量色散。遗憾的是其分辨率不很好，最好的能量分辨为 20meV，因而 f 电子系重费米能带的色散尚未用 PES 和 BIS 观察到。但这些方法对 f 电子系提供重要数据，将在下面讨论。但在高 T_C 材料中的色散则被成功地进行了测量，虽然实验结果有争议，也将在下面讨论。

f 电子系统的大部分数据均是由角度积分的 PES 和 BIS 取得的。PES 是研究占据态状态密度的有力方法之一，入射光子的能量传给样品的电子引起光电效应，通过对发射电子动能的分析即可决定占据态的能态密度。另一方面，BIS 可被认为是具有入射电子和发射光子的时间反演的光电过程。BIS 与 PES 互补，探测未占据态的能态密度。当入射光子或电子与单晶平面的夹角改变时，可以得到电子态的能量色散。此方法分别相应于角分辨 PES 和 BIS①。

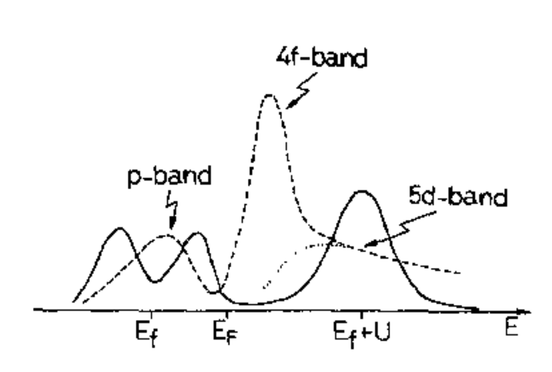


图 7-75　CeSb 中 4f 电子的 PES 和 BIS 的示意图，用实线表出。PES 的面积被放大。在 E_F 之下 4f 电子占据数为 1，E_F 之上为 13。通常的能带计算得到的 p 和 4f 与 5d 带的能态密度分别用虚线和点线表示

图 7-75 中作为例子用实线表示出 CeSb 的 PES 和 BIS 的示意图。注意，用共振 PES 技术可能取得 4f 特征的选择。为了比较，在图 7-76 中示出了用通常能带计算得到的 LaSb 的能态密度。通常，s，p 及 d 电子的 PES 和 BIS 可相当好地用普通的能带模型描述，因此对 LaSb 亦可。另一方面，由于强关联效应，4f 电子的 PES 和 BIS 与能带模型计算的能态密度有很大差别。

当把相关性作为多体效应引入时，4f 强度的一部分进入到卫星峰中，如图 7-77(a)所示。由于相关效应的增强，卫星强度的数值逐渐增强且最后变为所谓原子峰，如图 7-77(c)，其中 PES 峰相应于 $4f^1$ 至 $4f^0$ 的跃迁，BIS

---

① 原文为 PES of BIS. ——译者注

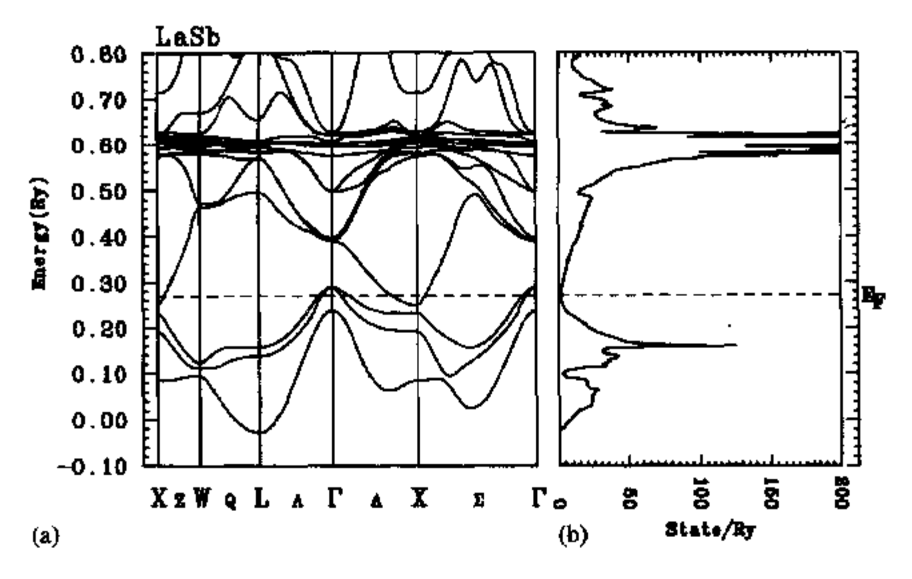


图 7-76 LaSb 中的(a)能带结构和(b)能态密度。在 0.6Ry 附近的许多窄带为 4f 带。在 X 处占据的(电子)带为 5p(Sb)带。在 Γ 的未占据的(空穴)带主要为 5d(La)带

峰相应于 $4f^1$ 至 $4f^2$ 的跃迁,而这些峰的能量差相应于有效 4f 相关能 U_{4f}。

• p. 618 •

让我们再考虑 4f 带强度下降的情况。这时 4f 带被称之为重整化 4f 带,如图 7-77(b)所示。通常,与一般能带计算方法相同,此能带用分子场近似来处理,其中由于 4f 带权重的减小,使 c-f 混合强度减小。所以,重整化能带的宽度和有效质量的倒数减小,而峰高几乎保持不变。由于此模型看来与观察到的 PES 和 BIS 一致,人们相信至少对于价起伏状态此模型是相当好的。但是应注意,迄今还没有进行过系统的实验研究来将 dHvA 测量获得的质量增强与重整化 4f 能带的变窄相互关联。如在 BIS 所见。

图 7-77 作为单粒子格林函数的 4f 电子态密度的示意图。(a)4f 类能带或近于价起伏的状态;(b)重整化 4f 类能带或价起伏状态;(c)具有高 T_K 的近藤状态。PES 的面积被扩大

至于费米面的能带计算,情况并不简单。$CeSn_3$ 的重整化能带计算是由 Strange 及 Newn(1986)进行的,原理上基于 Koelling(1982)的能带计算。他们证明,原来的能带计算这样地进行了大大修正,以便与实验更好地相符。但 Hasegawa 等(1990)进行的能带计算没有这类重整化计算,其结果与 dHvA 实验也相符很好。所以,基于 Hasegawa 等的计算结果的重整化能带计算不能期望与实验一致,为了证明重整化能带计算可以解释 $CeSn_3$ 的实验结果还需要进一步的手段。另一方面,用通常能带模型来计算费米面和通过计入低频自旋和电荷起伏来计算质量增强可能是描述价起伏系统较好的方法。

近藤状态的情况更为复杂。在此状态,重整化能带宽带变得很窄,为 T_K 的量级,不可能用 PES 和 BIS 来观察能带。实际上,在 PES 和 BIS 实验中没有出现峰,如图 7-75 所示。

注意，在此状态，重整化能带峰称为近藤峰。因此在典型的近藤系统中实验上观察不到近藤峰，但从理论观点上看，由于 Luttinger 原理，且原则上，杂质近藤图像适用于稠密近藤状态，近藤峰应该存在。

· p. 619 ·

在一些 Yb 化合物，如 $YbAl_3$，由于电子-空穴对称(Oh 等，1988)，在 PES 实验中观察到了近藤峰。虽然还有一些争议，看来基于杂质近藤模型的分析似乎是适用的。因为 T_K 相当高，高于 300K。$YbAl_3$ 倒底属于近藤状态还是价起伏状态应该用 dHvA 测量加以检验。

但可以期望，具有充分确定色散关系的准粒子图像适用的能量范围限制在很靠近费米能的区域。在大多数区域，由于不同类型的相互作用导致短寿命，准粒子图像不再有效。因此，应该改善没有寿命效应的简单重整化 4f 能带图像。也要注意，在图 7-75 中，在 PES 中看到了 4f 格林函数双峰结构。此双峰结构被 Sakai 等(Sakai 等，1984；Takeshige 等，1985)解释如下。当在给定 Ce 晶位中出现 4f 空穴或 f^0 态时，它立刻受到 5d 或其他 4f 电子的屏蔽。在此过程中 p-d 或 p-f 混合是重要的(例如在一磷族元素化物 RX)，因为它引起向 Ce 晶位的电荷转移。Takeshige(1990)对 5d 屏蔽效应的重要性进行了详细的理论研究，现在正在集累实验证据。

因为认识到在重整化 4f 能带图像中近藤峰为连续变化的，许多理论家相信 Luttinger 理论甚至对近藤状态应该可以适用。但实验结果清楚地证明近藤状态和价起伏状态有大的区别，而且在近藤状态未观察到 4f 能带。人们推测，甚至在很弱的磁场下 4f 带就很快地消失了。但是，实验数据表明 γ 值在弱场中变化相当慢。再者，在 γ 值迅速变化的高场范围，费米面的形貌不依赖于场强。另一方面，γ 值的磁场依赖性用传导电子质量增强的场依赖性相当好地给予了解释。所以，甚至若假设 4f 能带存在于费米面的某些部分，但由于某种原因而观察不到，质量也不应比导带的质量大，因为实验的 γ 值已经计入了导带的大质量。若质量不太大，应该在实验上观察到 4f 带费米面，这又与实验矛盾。无论如何，甚至在零场下，也没有在近藤状态下重整化 4f 带的证据。一个可能的解释可能是对重整化 4f 带很强的杂质效应。需要有在近藤状态以及近藤和价起伏状态间的边缘态的更仔细的实验结果。

有关U5f 电子的状况也相当模糊。大多数 U 化合物可用 5f 能带模型相当充分地描述。在一些材料中，如 UB_{12}，质量增强因子很小，为 10%的量级。因为较弱的 f-f 相关能(U_{5f}为 1—2eV)，这种材料的 5f 的 PES 和 BIS 谱形也可用 5f 带模型相当好地描述。这些谱形的特征为附加的卫星结构，未与 5f 带分离而表现为一个肩。同样类型的 PES 和 BIS 结构甚至在典型的重费米子化合物，如 UBe_{13}，中也观察到，其中主要的类 5f 带峰被增宽，而不是像 4f 系中通常的变窄。但是，当分辨能力增加时，一尖锐的峰结构应恰在费米能处出现。因此，这个情况与 4f 情况明显地不同，虽然低频和低温的行为彼此相似。而且稀释 U 系统是否必须作为近藤态来描述也不清楚。总之，5f 系统的研究不像对 4f 系的研究那样大量，需要更多的努力，特别是对重费米子 U 化合物。

· p. 620 ·

因为 3d 电子对低能光子有足够大的截面且对低能光子能量分辨能力增高，对 3d 化合物的角分辨 PES 和 BIS 曾被相当详细地研究过。同样情况也存在于 BIS。10eV 的发射

光子的角分辨 BIS 也曾被进行过。甚至若材料的纯变不及在通常 dHvA 测量中所用的材料时，角分辨 PES 和 BIS 实验仍可进行以研究费米面及总的色散。典型的例子为高 T_c 超导 Cu 氧化物材料。图 7-78 和图 7-79 示出了 Takahashi 等(1988b，1989)首次获得对 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的结果。但在此实验中分辨率并不好。以后其他组进行了具有更好分辨能力的测量(Olson 等，1989；Flipse 等，1989)，给出了不同的结果。Takahashi 等强调，观察到的色散不能用能带理论来解释，且他们的样品的质量比其他实验中所有的样品好。后面的研究组则声称，Takahashi 观察到的色散关系之一是不存在的，且观察到的费米面与能带计算一致。众所周知，高 T_c 氧化物中的表面非常不稳定，因此必须非常谨慎地处理。再者，生长良好质量的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 单晶体非常困难。在此意义上，确定高 T_c 材料的费米面的更多的研究是必要的。

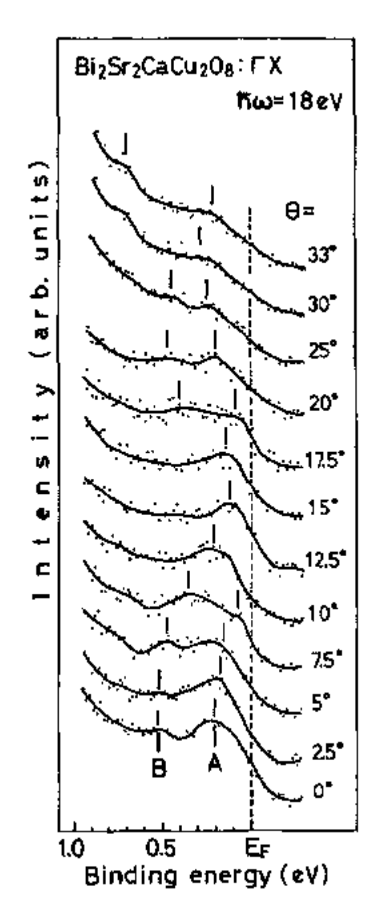


图 7-78 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 中在 E_F 附近的角分辨光发射谱(Takahashi 等，1989)

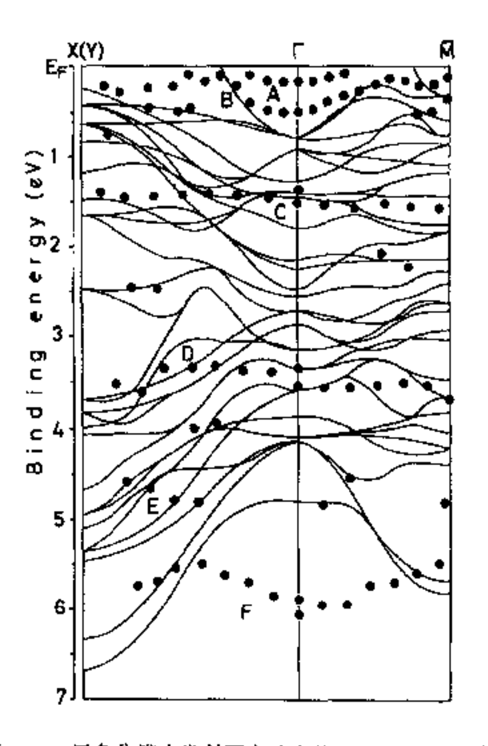


图 7-79 用角分辨光发射研究确定的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的能带结构(Takahashi 等，1989)。实线代表能带计算的结果(Massidda 等，1980)

在 100T 的脉冲场下对 $YBa_2Cu_3O_7$ 也进行了 dHvA 测量(Smith 等，1990)。高磁场是必要的，以破坏超导性。发现了几个小的费米面，其中之一也被 Kido(1990)在混合超导态直至 20T 下观察到。

7.6 结 束 语

强关联 3d,4f 和 5f 电子系的实验费米面的研究和伴随进行的能带计算导致了以下情况。

(1)对于过渡金属化合物,只对有限数目的质量不太大的材料进行了 dHvA 测量。观察到的费米面与能带计算的结果相符。

(2)对于稀土化合物,具体说对 Ce 化合物,曾进行过许多 dHvA 测量,包括重费米子系统。结果可概括如下。对属于价起伏状态的材料,用 BIS 观察到在费米能附近的重整化 4f 峰,其费米面可用先进的能带计算很好的吻合。分子场理论所期望的,对重整化 4f 带的致窄效应未被清楚地观察到。质量增强相当均匀且不很大。对属于近藤状态的材料,重整化 4f 峰或近藤峰未被 BIS 观察到,乃因其有限的分辨能力。费米表面可用广义 Hartree-Fock 型能带很好地吻合,对 Ce 化合物的情况,即是把一个 4f 态放在费米能之下,可与 PES 峰一致。其他在费米能之上的未占据 4f 带,与占据的 4f 态距离为 U_f,也与 BIS 4f 峰一致。所以费米面基本上与 La 化合物以及充分局域化的 4f 系统,如 Pr 化合物的相似。因为在外加磁场下,γ 值的渐变,可以期望上述情况甚至在没有磁场及因而没有诱导磁矩的情况下仍有效。这意味着从 4f 能带图像出发的 Luttinger 原理不适用于近藤状态。近藤状态下导带的质量增强因于非常大,大于 100,且在一些情况下呈各向异性。对较强的 c-f 混合的能带则变得更大。另一方面,价起伏状态的 4f 带的质量增强因子不很大,小于 5,这是因为 4f 带的质量已经相当大了。

(3)对于大多数铀化合物,可用通常的 5f 带计算很好地解释其费米面。对于重费米子型的 U 化合物,dHvA 测量不是非常完全的。典型的例子是 UPt_3。人们申称,观察到的费米面可用具有一些人为修改的 5f 带模型来解释。至于 PES 和 BIS 的总特征,没有观察到正常及重 U 化合物间本质的区别,其特征本质上与稀土化合物不同,反映出较弱的 5f-5f 相关能。所以,在 Ce 和 Yb 化合物中看到的近藤状态是否存在于重 U 化合物中,甚至在稀释极限的情况,尚不清楚。

7.7 致 谢

我们感谢 A. Hasegawa,A. Yanase,H. Harima,O. Sakai,S. Tanigawa 及 K. Ueda 的有帮助的讨论,感谢 Y. Fujimaki 为本文打印。

7.8 参考文献

Abell, T. S. (1989), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,* Vol. 12: Gschneidner Jr., K. A., Eyring, E. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., pp. 1–51.

Amato, A., Jaccard, D., Flouquet, J., Lapierre, F., Tholence, J. L., Fisher, R. A., Lacy, S. E., Olsen, J. A., Philips, N. E. (1987), *J. Low. Temp. Phys. 68,* 371.

Anderson, P. W. (1959), *Phys. Rev. 115,* 2.

Aoki, H., Crabtree, G. W., Joss, W., Hulliger, F. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 52,* 389.

Arko, A. J., Koelling, D. D. (1978), *Phys. Rev. B17,* 3104.

Arko, A. J., Brodsky, M. B., Crabtree, G. W., Karim, D., Koelling, D. D., Windmiller, L. R. (1975), *Phys. Rev. B12,* 4102.

Arko, A. J., Crabtree, G. W., Karim, D., Mueller, F. M., Windmiller, L. R., Ketterson, J. B., Fisk, Z. (1976), *Phys. Rev. B13,* 5240.

Arko, A. J., Koelling, D. D., Schirber, J. E. (1985), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides,* Vol. 2: Freeman, A. J., Lander, G. H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., pp. 175–238.

Asano, H., Umino, M., Ōnuki, Y., Komatsubara, T., Izumi, F., Watanabe, N. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55,* 454.

Barbara, B., Rossignol, M. F., Boucherle, J. X., Schweizer, J., Buerzo, J. L. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 2300.

Bennett, L. H., Waber, J. T. (Eds.) (1967), *Energy Bands in Metals and Alloys.* New York: Gorden and Breach, Science Publishers.

Benoit, A., Boucherle, J. X., Flouquet, J., Sakurai, J., Schweizer, J. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 47&48,* 149.

Besnus, M. J., Kappler, J. P., Lehmann, P., Meyer, A. (1985), *Solid State Commun. 55,* 779.

Boulet, R. M., Jan, J-P., Skriver, H. L. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12,* 293.

Bredl, C. D. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64,* 355.

Bredl, C. D., Steglich, F., Schotte, K. D. (1978), *Z. Phys. B29,* 327.

Buschow, K. H. J., van Daal, H. J., Maranzana, F. E., van Aken, P. B. (1971), *Phys. Rev. 3,* 1662.

Buyers, W. J. L., Murray, A. F., Holden, T. M., Svensson, E. C., Duplessis, de V., Langer, G. H., Vogt, O. (1980), *Physica 102B,* 291.

Chapman, S. B., Hunt, M., Meeson, P., Springford, M. (1990a), *Physica B163,* 361.

Chapman, S. B., Hunt, M., Meeson, P., Reinders, P. H. P., Springford, M., Norman, M. (1990b), submitted to *J. Phys. Cond. Mat.*

Christensen, N. E., Andersen, O. K., Gunnarsson, O., Jepsen, O. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77,* 23.

Cracknell, A. P. (1971), *The Fermi Surfaces of Metals.* London: Taylor & Francis LTD.

Cracknell, A. P., Wong, K. C. (1973), *The Fermi Surface.* Oxford: Clarendon Press.

d'Ambrumenil, N., Fulde, P. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 47&48,* 1.

de Haas, W. J., van Alphen, P. M. (1930), *Leiden Comm. 208d,* 212a.

de Haas, W. J., van Alphen, P. M. (1932), *Leiden Comm. 220d.*

de Dood, W., de Chatel, P. F. (1973), *J. Phys. F: Metal Phys. 3,* 1039.

de Visser, A., Haen, P., Vorenkamp, T., van Sprang, M., Menovsky, A. A., Franse, J. J. M. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77,* 112.

Effantin, M., Rossat-Mignod, J., Burlet, P., Bartholin, H., Kunii, S., Kasuya, T. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 47&48,* 145.

Endoh, D., Goto, T., Suzuki, T., Fujimura, T., Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1987), *J. Phys. Soc. Jpn. 56,* 4489.

Falicov, L. M., Hanke, W., Maple, M. B. (Eds.) (1981), *Valence Fluctuation in Solids.* Amsterdam: North-Holland.

Fawcett, E. (1964), *Adv. Phys. 13,* 139.

Fawcett, E., Maita, J. P., Wernick, J. H. (1970), *Intern. J. Magn. 1,* 29.

Flipse, C. F. J., Edvardsson, S., Kadowaki, K. (1989), *Physica C 162–164,* 1389.

Forgan, E. M. (1981), *Physica 107B,* 65.

Freeman, A. J., Koelling, P. D. (1977), *Physica B86–88,* 16.

Freeman, A. J., Dimmock, J. O., Watson, R. E. (1966), *Phys. Rev. Lett. 16,* 94.

Fulde, P., Jensen, J. (1983), *Phys. Rev. B27,* 4085.

Gignoux, D., Givord, F., Lemaire, R., Tasset, F. (1983), *J. Less-Common Metals 94,* 165.

Gold, A. V. (1974), *J. Low Temp. Phys. 16,* 3.

Goto, T. (1990), private commun.

Goto, T., Suzuki, T., Ohe, Y., Sakatsume, S., Kunii, S., Fujimura, T., Kasuya, T. (1988a), *J. Phys. Soc. Jpn. 57,* 2885.

Goto, T., Suzuki, T., Ohe, Y., Fujimura, T., Sakatsume, S., Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1988b), *J. Phys. Soc. Jpn. 57,* 2612.

Goto, T., Suzuki, T., Tamaki, A., Ohe, Y., Nakamura, S., Fujimura, T. (1989), *Bulletin of the Research Institute for Scientific Measurements.* Sendai: Tohoku University, p. 37, 65 (in Japanese).

Goy, P., Castaing, B. (1973), *Phys. Rev. B7,* 4409.

Gratz, E., Bauer, E., Barbara, B., Zemirli, S., Steglich, F., Bredl, C. D., Lieke, W. (1985), *J. Phys. F: Met. Phys. 15,* 1975.

Gschneidner, Jr., K. A., Ikeda, K. (1983), *J. Mag. Mag. Mat. 31–34,* 265.

Harima, H. (1988), thesis at Tohoku University.

Harima, H., Kasuya, T. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 52,* 179.

Harima, H., Yanase, A. (1991), *J. Phys. Soc. Jpn. 60,* 21.

Harima, H., Sakai, O., Kasuya, T., Yanase, A. (1988), *Solid State Commun. 66*, 603.
Harima, H., Miyahara, S., Yanase, A. (1990a), *Physica B 163*, 205.
Harima, H., Yanase, A., Ōnuki, Y., Umehara, I., Kurasawa, Y., Satoh, K., Kasaya, M., Iga, F. (1990b), *Physica B 165&166*, 343.
Harima, H., Yanase, A., Hasegawa, A. (1991), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 4034.
Hasegawa, A. (1985), *J. Phys. Soc. Jpn. 54*, 677.
Hasegawa, A. (1984), *J. Phys. Soc. Jpn. 53*, 3929.
Hasegawa, A. (1981), *J. Phys. Soc. Jpn. 50*, 3313.
Hasegawa, A., Yamagami, H. (1990), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 218.
Hasegawa, A., Yamagami, H. (1991), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 1654.
Hasegawa, A., Yamagami, H., Johbettoh, H. (1990), *Phys. Soc. Jpn. 59*, 2457.
Hasegawa, A., Yanase, A. (1977), *J. Phys. F2*, 1245.
Hasegawa, A., Yanase, A. (1980), *J. Phys. F10*, 847.
Hayden, S. M., Lonzarich, G. G. (1986), *Phys. Rev. 33*, 4977.
Heil, J., Kouroudis, I., Lüthi, B., Thalmeier, P. (1984), *J. Phys. C: Solid State Phys. 17*, 2433.
Henkie, Z., Markowski, P. J. (1977), *J. Cryst. Growth 41*, 303.
Herring, C. (1952), *Phys. Rev. 87*, 60.
Hillebrecht, F. U., Gudat, W., Martensson, N., Sarma, D. D., Campagna, M. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 47&48*, 221.
Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), *Phys. Rev. B 136*, 864.
Holleck, H., Kleykamp, H. (1987), *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, C 12*. Berlin: Springer-Verlag.
Hungsberg, R. E., Gschneidner, K. A. (1972), *J. Phys. Chem. Solids 33*, 401.
Hunt, M., Meeson, P., Probst, P-A., Reinders, P., Springford, M., Assmus, W., Sun, W. (1990), *Physica B 165&166*, 323.
Ishikawa, Y., Mori, K., Mizushima, T., Fujii, A., Takeda, H., Sato, K. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 70*, 385.
Ishizawa, Y., Tanaka, T., Bannai, E., Kawai, S. (1977), *J. Phys. Soc. Jpn. 42*, 112.
Ishizawa, Y., Nozaki, H., Tanaka, T., Nakajima, T. (1980), *J. Phys. Soc. Jpn. 48*, 1439.
Jerjini, M., Bonnet, M., Burlet, P., Lapertot, G., Rossat-Mignod, J., Henry, J. Y., Gignoux, D. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 405.
Johanson, W. R., Crabtree, G. W., Edelstein, A. S., McMasters, D. D. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 504.
Johanson, W. R., Crabtree, G. W., Edelstein, A. S., McMasters, O. D. (1983), *J. Mag. Mag. Mat. 31–34*, 377.
Joss, W., Hall, L. N., Crabtree, G. W. (1984), *Phys. Rev. B30*, 5637.
Joss, W., van Ruitenbeek, J. M., Crabtree, O. W., Tholence, J. L., van Deursen, A. J. P., Fisk, Z. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 1609.
Joss, W., van Ruitenbeek, J. M., Crabtree, G. W., Tholence, J. L., van Deursen, A. J. P., Fisk, Z. (1989), *J. de Physique C8*, 747.
Kasaya, M., Iga, F., Katoh, K., Kasuya, T. (1990), *J. Mag. Mag. Mat. 90&91*, 521.
Kasuya, T. (1956), *Prog. Theor. Phys. 16*, 45.
Kasuya, T. (1959), *Prog. Theor. Phys. 22*, 227.
Kasuya, T. (1966), in: *Magnetism*, Vol. II B: Rado, O. T., Suhl, H. (Eds.). New York: Academic, pp. 215–294.
Kasuya, T. (1976), *J. Phys. Soc. Jpn. 40*, 1086.
Kasuya, T. (1987), *Butsuri 42*, 722 (in Japanese).
Kasuya, T., Saso, T. (Eds.) (1985), *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*. Berlin: Springer-Verlag.
Kasuya, T., Sakai, O., Tanaka, J., Kitazawa, H., Suzuki, T. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64*, 9.
Kasuya, T., Sakai, O., Harima, H., Ikeda, M. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 46.
Kido, G. (1990), to be published.
Kitazawa, H., Suzuki, T., Sera, M., Oguro, I., Yanase, A., Hasegawa, A., Kasuya, T. (1983), *J. Mag. Mag. Mat. 31–34*, 421.
Kitazawa, H., Gao, Q. Z., Shida, H., Suzuki, T., Hasegawa, A., Kasuya, T. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 52*, 286.
Kitazawa, H., Kwon, Y. S., Oyamada, A., Takeda, N., Suzuki, H., Sakatsume, S., Satoh, T., Suzuki, T., Kasuya, T. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 40.
Klaasse, J. C. P., Meyer, R. T. W., de Boer, F. R. (1980), *Solid State Commun. 33*, 1001.
Kletowski, Z., Iliew, N., Stalinski, B. (1985), *Physica 130 B*, 84.
Kletowski, Z., Glinski, M., Hasegawa, A. (1987), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 993.
Koelling, D. D. (1982), *Solid State Commun. 43*, 247.
Komatsubara, T., Sato, N., Kunii, S., Oguro, I., Furukawa, Y., Ōnuki, Y., Kasuya, T. (1983), *J. Mag. Mag. Mat. 31–34*, 368.
Kondo, J. (1964), *Prog. Theor. Phys. 32*, 37.
Konno, R., Moriya, T. (1987), *J. Phys. Soc. Jpn. 56*, 3270.
Kohn, W., Sham, L. J. (1965), *Phys. Rev. A 140*, 1133.
Kouroudis, I., Weber, D., Yoshizawa, M., Lüthi, B., Puech, L., Haen, P., Flouquet, J., Bruls, G., Welp, U., Franse, J. J. M., Menovsky, A., Bucher, E., Hufnagl, J. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 820.
Kubo, Y. (1990), private commun.
Kubota, T., Kondo, H., Watanabe, K., Murakami, Y., Cho, Y.-K., Tanigawa, S., Kawano, T., Bahng, G.-W. (1990), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 4494.
Kurosawa, Y., Umehara, I., Kikuchi, M., Nagai, N., Satoh, K., Ōnuki, Y. (1990), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 1545.
Larson, A. C., Cromer, D. T. (1961), *Acta Crystallogr. 14*, 73.
Lawrence, J. M., Shapiro, S. M. (1980), *Phys. Rev. B22*, 4379.
Lifshitz, I. M., Kosevich, R. M. (1955), *J. exp. theor. Phys. 29*, 730.
Lifshitz, I. M., Kosevich, R. M. (1956), *Soviet Phys. JETP 2*, 636.
Lock, D. G., Crisp, V. H. C., West, R. N. (1973), *J. Phys. F3*, 561.

Lonzarich, G. G. (1984), *J. Mag. Mag. Mat. 45*, 43.
Lonzarich, G. G. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 1.
Loucks, T. L. (1967), *Augmented Plane Wave Method*. New York: Benjamin.
Luong, N. H., Franse, J. J. M., Hien, T. D. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 50*, 153.
Lüthi, B., Yoshizawa, Y. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64*, 274.
Luttinger, J. M. (1960), *Phys. Rev. 119*, 1153.
Maezawa, K. (1990), private commun.
Maezawa, K., Kato, T., Ishikawa, Y., Sato, K., Umebara, I., Kurosawa, Y., Ōnuki, Y. (1989), *J. Phys. Soc. Jpn. 58*, 4098.
Manuel, A. A. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 1525.
Massidda, S., Yu, J., Freeman, A. J. (1988), *Physica C52*, 251.
Matsui, H., Goto, T., Kasaya, M., Iga, F. (1991), to be published.
Mattheiss, L. F. (1970), *Phys. Rev. B1*, 373.
Mattheiss, L. F., Hamann, D. R. (1988), *Phys. Rev. B37*, 10623.
Mattheiss, L. F., Wood, J. H., Switendick, A. C. (1968), in: *Methods in Computational Physics*, Vol. 8: Fernbach, S., Rotenberg, M. (Eds.). New York: Academic Press, p. 63.
Menovsky, A., Franse, J. J. M. (1983), *J. Crystal Growth 65*, 286.
Meyer, R. T. W., Roeland, L. W., de Boer, F. R., Klaasse, J. C. P. (1973), *Solid State Commun. 12*, 923.
Migdal, A. B. (1958), *Sov. Phys. JETP 7*, 996.
Moriya, T. (1983), *J. Mag. Mag. Mat. 31–34*, 10.
Moriya, T. (1985), *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Berlin: Springer-Verlag.
Müller, T., Joss, W., van Ruitenbeek, J. M., Welp, U., Wyder, P. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 35.
Nakajima, S. (1967), *Prog. Theor. Phys. 38*, 23.
Nasu, S., van Diepen, A. M., Neumann, H. H., Craig, R. S. (1971), *J. Phys. Chem. Solids 32*, 2773.
Newcombe, G. C. F., Lonzarich, G. G. (1988), *Phys. Rev. B37*, 10619.
Niksch, M., Lüthi, B., Kübler, J. (1987), *J. Phys. B-Cond. Mat. 68*, 291.
Norman, M. R., Koelling, D. D. (1986), *Phys. Rev. 33*, 6730.
Norman, M. R., Oguchi, T., Freeman, A. J. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 69*, 27.
Oguchi, T., Freeman, A. J., Crabtree, G. W. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64*, 645.
Oh, S.-J., Suga, S., Kakizaki, A., Taniguchi, M., Ishii, T., Kang, J. S., Allen, J. W., Gunnarsson, O., Christensen, N. E., Fujimori, A., Suzuki, T., Kasuya, T., Miyahara, T., Kato, H., Sconhammer, K., Torikachvili, M. S., Maple, M. B. (1988), *Phys. Rev. B37*, 2861.
Ohbayashi, M., Komatsubara, T., Hirahara, E. (1976), *J. Phys. Soc. Jpn. 40*, 1088.
Olson, C. G., Liu, R., Yang, A.-B., Lynch, D. W., Arko, A. J., List, R. S., Viel, B. W., Chang, Y. C., Jiang, P. Z., Paulikas, A. P. (1989), *Science 245*, 731.
Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64*, 281.
Ōnuki, Y., Furukawa, Y., Komatsubara, T. (1984), *J. Phys. Soc. Jpn. 53*, 2734.
Ōnuki, Y., Machii, Y., Shimizu, Y., Komatsubara, T., Fujita, T. (1985a), *J. Phys. Soc. Jpn. 54*, 3562.
Ōnuki, Y., Nishihara, M., Sato, M., Komatsubara, T. (1985b), *J. Mag. Mag. Mat. 52*, 317.
Ōnuki, Y., Ina, K., Nishihara, M., Komatsubara, T., Takayanagi, S., Kameda, K., Wada, N. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55*, 1818.
Ōnuki, Y., Umezawa, A., Kwok, W. K., Crabtree, G. W., Nishihara, M., Komatsubara, T., Maezawa, K., Wakabayashi, S. (1987), *Jap. J. Appl. Phys. 26*, 509.
Ōnuki, Y., Kurosawa, Y., Omi, T., Komatsubara, T., Yoshizaki, R., Ikeda, H., Maezawa, K., Wakabayashi, S., Umezawa, A., Kwok, W. K., Crabtree, G. W. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 37.
Ōnuki, Y., Kurosawa, Y., Maezawa, K., Umehara, I., Ishikawa, Y., Sato, K. (1989a), *J. Phys. Soc. Jpn. 58*, 3705.
Ōnuki, Y., Komatsubara, T., Reinders, P. H., Springford, M. (1989b), *J. Phys. Soc. Jpn. 58*, 3698.
Ōnuki, Y., Omi, T., Kurosawa, Y., Satoh, K., Komatsubara, T. (1989c), *J. Phys. Soc. Jpn. 58*, 4552.
Ōnuki, Y., Umezawa, A., Kwok, W. K., Crabtree, G. W., Nishihara, M., Yamazaki, T., Omi, T., Komatsubara, T. (1989d), *Phys. Rev. B40*, 11195.
Ōnuki, Y., Fukada, A., Ukon, I., Umehara, I., Satoh, K., Kurosawa, Y. (1990a), *Physica B163*, 600.
Ōnuki, Y., Umezawa, A., Kwok, W. K., Crabtree, G. W., Nishihara, M., Ina, K., Yamazaki, T., Omi, T., Komatsubara, T., Maezawa, K., Wakabayashi, S., Takayanagi, S., Wada, N. (1990b), *Phys. Rev. B41*, 568.
Ōnuki, Y., Umehara, I., Kurosawa, Y., Satoh, K., Matsui, H. (1990c), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 229.
Ōnuki, Y., Umehara, I., Nagai, N., Kurosawa, Y., Satoh, K. (1991a), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 1022.
Ōnuki, Y., Umebara, I., Kurasawa, Y., Nagai, N., Satoh, K., Kasaya, M., Iga, F. (1991b), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 2320.
Parks, R. D. (Ed.) (1977), *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*. New York: Plenum Press.
Peter, M., Hoffmann, L., Manuel, A. A. (1989), in: *Positron Annihilation*: Dorikens-Vanpraet, L., Dorikens, M., Segers, D. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 197–203.
Rado, G. T., Suhl, H. (Eds.) (1973), *Magnetism*, Vol. V. New York: Academic Press.
Reichelt, J., Winzer, K. (1978), *Phys. Stat. Sol. (b) 89*, 489.
Reinders, P. H. P., Springford, M., Hilton, P., Kerley, N., Killoran, N. (1987), *Cryogenics 27*, 689.
Reinders, P. H. P., Springford, M. (1989), *J. Mag. Mag. Mat. 79*, 295.
Rossat-Mignod, J., Effantin, J. M., Burlet, P., Chattopadhyay, T., Regnault, L. P., Bartholin, H., Vettier, C., Vogt, O., Ravot, O., Achart, J. C. (1985), *J.*

Mag. Mag. Mat. 52, 111.
Rozing, G. J., Rabou, L. P. L. M., Mijnarends, P. E. (1989), in: *Positron Annihilation:* Dorikens-Vanpraet, L., Dorikens, M., Segers, D. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 233–235.
Ruderman, M., Kittel, C. (1954), *Phys. Rev. 96*, 99.
Sakai, O., Takahashi, H., Takeshige, M., Kasuya, T. (1984), *Solid State Commun. 52*, 997.
Sakai, O., Takeshige, M., Harima, H., Otaki, K., Kasuya, T. (1985), *J. Mag. Mag. Mat. 52*, 18.
Sakai, O., Kaneta, Y., Kasuya, T. (1987), *Jap. J. Appl. Phys. 26*, 477.
Sakamoto, I., Miura, T., Miyoshi, E., Sato, H. (1990), *Physica B165&166*, 339.
Satoh, K., Fujita, T., Maeno, Y., Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1989), *J. Phys. Soc. Jpn. 58*, 1012.
Satoh, K., Umehara, I., Kurosawa, Y., Ōnuki, Y. (1990), *Physica B165&166*, 329.
Seitz, E., Legeler, B. (1979), *J. de Phys. Coll. C5, suppl. 5, 40*, 76.
Settai, R., Goto, T., Ōnuki, Y. (1991), to be published in *J. Phys. Soc. Jpn.*
Shoenberg, D. (1984), *Magnetic Oscillations in Metals.* Cambridge: Cambridge University Press.
Sigfusson, T. I., Bernhoeft, N. R., Lonzarich, G. G. (1984), *J. Phys. 14*, 2141.
Smith, J. L., Foeler, C. M., Freeman, B. L., Hults, W. L., King, J. C., Mueller, F. M. (1990), *Proc. 3rd Int. Symp. on Superconductivity*, Sendai.
Spirlet, J. C., Vogt, O. (1982), *J. Mag. Mag. Mat. 29*, 31.
Springford, M., Reinders, P. H. P. (1988), *J. Mag. Mag. Mat. 76&77*, 11.
Springford, M. (Ed.) (1980), *Electrons at the Fermi Surface.* Cambridge: Cambridge University Press.
Stewart, G. R., Fisk, Z., Wills, J. O., Smith, J. L. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 679.
Sticht, J., d'Ambrumenil, N., Kübler, J. (1986), *Z. Phys. B. Cond. Matt. 65*, 149.
Stoner, E. C. (1936), *Proc. Roy. Soc. A154*, 656.
Stoner, E. C. (1938), *Proc. Roy. Soc. A165*, 372.
Strange, D., Newns, D. M. (1986), *J. Phys. F: Metal Phys. 16*, 335.
Sumiyama, A., Oda, Y., Nagano, H., Ōnuki, Y., Shibutani, K., Komatsubara, T. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55*, 1294.
Suzuki, T., Goto, T., Tamaki, A., Fujimura, T., Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1985), *J. Phys. Soc. Jpn. 54*, 2367.
Suzuki, T., Goto, T., Sakatsume, S., Tamaki, A., Kunii, S., Kasuya, T. (1987a), *Jap. J. Appl. Phys. 26*, 511.
Suzuki, T., Goto, T., Tamaki, A., Fujimura, T., Kitazawa, H., Suzuki, T., Kasuya, T. (1987b), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64*, 563.
Suzuki, T., Goto, T., Ohe, Y., Fujimura, T., Kunii, S. (1988), *J. de Physique C8*, 799.
Suzuki, T. (1990), to be published.
Taillefer, L. (1990), *Physica B163*, 278.
Taillefer, L., Lonzarich, G. G., Strange, P. (1986), *J. Mag. Mag. Mat. 54&57*, 957.
Taillefer, L., Newbury, R., Lonzarich, G. G., Fisk, Z., Smith, J. L. (1987), *J. Mag. Mag. Mat. 63&64*, 372.
Takahashi, H., Kasuya, T. (1985), *J. Phys. C18*, 2697, 2709, 2721, 2731, 2745, 2755.
Takahashi, M., Tanaka, H., Satoh, T., Kohgi, M., Ishikawa, Y., Miura, T., Takei, H. (1988a), *J. Phys. Soc. Jpn. 57*, 1377.
Takahashi, T., Matsuyama, H., Katayama-Yoshida, H., Okabe, Y., Hosoya, S., Seki, K., Fujimoto, H., Sato, M., Inokuchi, H. (1988b), *Nature 334*, 691.
Takahashi, T., Matsuyama, H., Katayama-Yoshida, H., Okabe, Y., Hosoya, S., Seki, K., Fujimoto, H., Sato, M., Inokuchi, H. (1989), *Phys. Rev. B39*, 6636.
Takayanagi, S., Wada, N., Watanabe, T., Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1988), *J. Phys. Soc. Jpn. 57*, 3552.
Takayanagi, S., Furukawa, E., Wada, N., Ōnuki, Y., Komatsubara, T. (1990), *Physica B163*, 574.
Takeda, N. (1990), private commun.
Takeshige, M. (1990), thesis at Tohoku University.
Takeshige, M., Sakai, O., Kasuya, T. (1985a), *J. Mag. Mag. Mat. 52*, 363.
Takeshige, M., Sakai, O., Kasuya, T. (1985b), in: *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations:* Kasuya, T., Saso, T. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 120–131.
Tanaka, T., Bannai, E., Kawai, S., Yamane, T. (1975), *J. Crystal Growth 30*, 193.
Tanigawa, S., Kurihara, T., Osawa, M., Komatsubara, T., Ōnuki, Y. (1989), in: *Positron Annihilation:* Dorikens-Vanpraet, L., Dorikens, M., Segers, D. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 233–235.
Troc, R., Trzebiatowski, W., Pippek, K. (1971), *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 19*, 427.
Ubachs, W., van Deursen, A. P. J., de Vroomen, A. R., Arko, A. J. (1986), *Solid State Commun. 60*, 7.
Umehara, I., Kurosawa, Y., Nagai, N., Kikuchi, M., Satoh, K., Ōnuki, Y. (1990), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 2848.
Umehara, I., Nagai, N., Ōnuki, Y. (1991a), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 591.
Umehara, I., Nagai, N., Ōnuki, Y. (1991b), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 1294.
Umehara, I., Nagai, N., Ōnuki, Y. (1991c), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 1464.
van Deursen, A. J. P., Pols, R. E., de Vroomen, A. R., Fisk, Z. (1985), *J. Less-Common Metals 111*, 331.
Wang, C. S., Norman, M. R., Albers, R. C., Boring, A. M., Pickett, W. E., Krakauer, H., Christensen, N. E. (1987), *Phys. Rev. B35*, 7260.
Weinberger, P., Podloucky, R., Mallet, C. P., Neckel, A. (1979), *J. Phys. C12*, 801.
Westrum, E. F., Takahashi, Y., Stout, N. D. (1965), *J. Phys. Chem. 69*, 1520.
White, R. M., Fulde, P. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 1994.
Willis, J. O., Thompson, J. D., Guertin, R. P., Crow, J. E. (Eds.) (1990), *Proc. of Int. Conf. on Physics of Highly Correlated Electron Systems, Physica B163.*

Windmillar, L. R., Ketterson, J. B. (1968), *Rev. Sci. Instrum. 39*, 1672.
Wilson, K. G. (1975), *Rev. Mod. Phys. 47*, 773.
Yamagami, H., Hasegawa, A. (1990), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 2426.
Yamagami, H., Hasegawa, A. (1991 a), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 1011.
Yamagami, H., Hasegawa, A. (1991 b), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 987.
Yanase, A., Harima, H. (1990), private commun.
Yosida, K. (1957), *Phys. Rev. 106*, 893.
Zwicknagl, G., Runge, E., Christensen, N. E. (1990), *Physica B163*, 97.

索　引

（储谦谨　译）